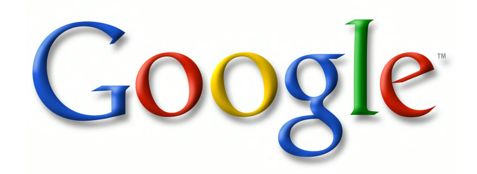



3 3433 06906844 7











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ANTHON, BISCHOF, FUCHS, HÜNEFELD, VON KOBELL, KRANTZ, LAMPADIUS, NIEMANN, SCHARLAU UND VOGEL

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

SIEBENTER BAND.

MIT ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des siebenten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Mineralogische Chemie.

I. **Beiträge zur nähern Kenntniss backender Steinkohlen, vorzüglich deren Anwendung zum Zusammensintern staubiger Erze und Hüttenproducte betreffend, von W. A. Lampadius.** S. 1 — 12.

Ueber die Eigenschaften backender Steinkohlen 1. Versuch mit Pechkohle von Oberhohndorf 1. Versuch mit Pech- und Schieferkohle von Döhlen bei Dresden 2. Coaksbereitung in verschlossenen Cylindern, Resultate daraus 2. Einäscherung und Bestandtheile der Coaks 3. Producte der trocknen Destillation und quantitative Bestimmung derselben 3. Versuche über den Gehalt an Harz und Bitumen der Kohle; Verfahrungsart dabei 4. Ueber die Menge des Harzes und Eigenschaften desselben 5. Verhalten des Harzes gegen Aether, Alkohol, Terpenthinöl und Schwefelalkohol 6. Coaksbereitung aus entharzten Kohlen 6. Unterschied dieser Kohlen und Versuch über die Zusammensinterung staubiger Erze 7. Ueber Verhalten der Zinnerze, als: Zinnstein, Dürrerz, Flugstaub 8. Resultate des Versuchs im Kleinen 9. Resultate des Versuchs im Grössern 10. Versuch der Zusammensinterung mit Steinkohlentheer und über die Ausführung der Sinterungsmethoden im Grossen 11. Angabe einer Methode 12.

II. **Chemische Untersuchung eines Mineralwassers von der Insel Elba, von W. A. Lampadius, nebst einigen geognostischen Bemerkungen über diese Insel, von A. Krantz.** S. 13 — 22.

Ueber Lage der Mineralquelle 14. Geognostische Beschreibung von Elba 15. Ueber das Vorwalten von Eisenerzen auf Elba 15. Ueber den Einfluss dieses Reichthums von Eisen auf die Zusammensetzung des Wassers 16. Verhalten des Wassers gegen Reagentien 17. Resultate der Analyse 18. Versuche durch Eindampfen des Wassers 17. Analyse des festen Rückstandes 19. Gehalt an sau-

rer schwefelsaurer Thonerde 20. Gasgehalt des Wassers 20. Resultate der Analyse und Schlüsse daraus, über die Bildung dieses Mineralwassers 21.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Verhalten des Kaliumeisencyanids zu Eisen, vom Prof. Hünefeld in Greifswald. S. 23 — 24.

Ueber Producte des Kochens von Eisenfeile mit Kaliumeisencyanid 23. Folgerungen daraus 24.

2) Ueber das Verhalten des käuflichen kohlensauren Ammoniaks zum Weingeist, oder Darstellung eines reinen Einfach-Ammoniakcarbonats, von Demselben. S. 25 — 27.

Wirkung des siedenden Weingeists auf kohlensaures Ammoniak, Angabe sich ein reines Ammoniakcarbonat zu verschaffen 25. Resultate der Destillation des Weingeists mit Ammoniaksalzen 25. Versuche über Destillationsproducte des faulen Harns. 26.

3) Ueber ein Schwefelblei-Chlorblei, von Demselben. S. 27 — 28.

Eigenschaften eines durch Schwefelwasserstoff, aus einer mit Salzsäure angesäuerten Bleiacetatlösung gefällten röthlichen Niederschlags 27. Untersuchung des Niederschlags in quantitativer Beziehung 28.

4) Versuche über die Ursache der Schädlichkeit des Kohlendunstes, von Demselben. S. 29 — 36.

Toxikologische Bemerkungen über Kohlendunst 29. Einwirkung desselben auf den Körper 29. Untersuchungen über ein unvollkommnes Verbrennen der Kohlen 30. Ueber das Verhalten des mit Kohlendunst geschwängerten Weingeists 31. Einwirkung von Kali, Schwefelsäure, Wasser und Weingeist auf Kohlen 32. Wahrscheinliche Vermuthungen über das Schädliche des Kohlendunstes 33. Fortsetzung der Versuche mit grössern Kohlenmengen bei unvollkommner Verbrennung; Auffangen des Kohlendunstes in Natron enthaltendem Weingeist 33. Destillation des Weingeists und Zersetzung des Retortenrückstandes mit Phosphorsäure 34. Eigenschaften der hierbei erhaltenen Flüssigkeit, die für das vergiftende Princip des Kohlendunstes gehalten wird 34. Einwirkung des Princips auf den thierischen Organismus 34. Anwendung des Ammoniaks gegen die Asphyxie 35.

5) Zur Chemie des diabetischen Harns und Harn überhaupt, über Scheidung des Harnstoffs vom Zucker, so wie über qualitative und quantitative Bestimmung des letztern und seine Umbildung in Ameisensäure, von Demselben. S. 36 — 49.

Ueber specifisches Gewicht des diabetischen Harns von 5 Indivi-

duen, Farbe und Eigenschaften desselben in physischer und chemischer Hinsicht 37. Bestimmung der Temperatur, bei der der Harn verdampft werden muss, Ausscheidung des Harnstoffs und Destillationsproducte des Harns 38. Bestimmung der Wassermenge des Harns im Verhältniss zu seinen festern Bestandtheilen 39. Schleim und Speichelstoff werden durch Aether abgesondert 39. Darstellung des Harnstoffs 40. Abwesenheit des Harzes und Moders im Urin, und über den Färbestoff desselben 41. Quantitative Bestimmung des Harnzuckers und Reaction der Chromsäure auf diabetischen Harn 42. Verhalten der Harnstofflösung zum Aether 43. Umwandlung des Harnzuckers durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure 44. Reduction des schwefelsauren Eisenoxydoxyduls durch Harnzucker zum Oxydule 45. Salpetersaures Blei zur Entfernung des Zuckers vom Kochsalz und Extractivstoff 45. Aether fällt aus der weingeistigen Lösung reinen Harnzucker 46. Einwirkung des Kreosots beim Diabetes 47.

6) Ueber Veränderung eines Brodes, welches wenigstens achtzig Jahre in einem Torfmoore gelegen hat, von Demselben. S. 49 — 53.

Einäscherung des Brodes, Reaction von Kali und Terpenthinöl auf das Brod 50. Jod bleibt ohne Wirkung auf einen wässerigen Auszug 51. Qualitative und quantitative Analyse des Brodes 51. Verschiedene harzartige Substanzen, den Brenzharzen ähnlich 52.

7) Ueber Reindarstellung des Betulins oder Birkencamphers, von Demselben. S. 53 — 57.

Versuch der Sublimation des Betulins aus der Rinde 53. Prüfung verschiedener Extractionsmittel; das beste der Weingeist 54. Analyse des weingeistigen Auszugs 55. Darstellung verschiedener Harze aus der Birkenrinde 56 — 57.

8) Primelstearopten, Primulin, Primelkratzstoff und Aurikelstearopten, von Demselben. S. 57 — 63.

Untersuchung der Wurzel von Primula veris, Destillation mit Wasser liefert ein Stearopten 58. Extraction der destillirten Wurzeln mit Weingeist liefert eine krystallinische Masse, einen indifferenten Pflanzenstoff 59. Der wässerige Auszug enthält eine körnig-krystallinische Masse, Primulin 59. Kratzender Extractivstoff hängt dem Primulin an 60. Vergleich des Primulins mit dem Cyclamin 60. Primelstengel und Blätter enthalten diese Stoffe nicht. Untersuchung der Wurzeln von Primula Auricula 61. Die Destillation liefert das Aurikelstearopten 62. Primulin und Kratzstoff fehlen.

9) Untersuchung eines stinkenden Thons und Zuckers von einer Zuckerraffinerie, von Demselben. S. 63 — 67.

Ausziehung der fraglichen Thonerde mit Wasser liefert ein übelriechendes Product 64. Alkohol extrahirt von der stinkenden Masse etwas mehr, Reaction der Quecksilber-, Blei- und Silbersalze dagegen 65. Schwefelsäure und Wasser ziehen wieder die stinkende Masse aus 65. Die stinkende Masse wird Gährungssäure genannt 66.

10) Ueber Arseniksäure, von D'Arcet. S. 67.

11) Ueber Paranaphtalin, von Laurent. S. 67 — 68.

Ein neuer Kohlenwasserstoff, Paranaphtalin 68. Einwirkung der Salpetersäure darauf ist anders, wie auf das Naphtalin, Alkohol und Aether äussern keine Wirkung darauf 68.

12) Ueber Verflüchtigung der Magnesia durch Hitze, von Daubeny. S. 69.

Vulcanische Wirkung sublimirt kohlensaure Magnesia 69.

13) Tabelle um aus rauchender Schwefelsäure von 1,860 durch Mischen mit Wasser Säure von beliebiger Stärke zu erhalten, von E. F. Anthon. S. 70.

14) Tabelle um aus dem specifischen Gewichte den Gehalt einer Bittersalzlauge zu bestimmen, von E. F. Anthon. S. 71.

15) Ueber Schwefelalkohol, von J. F. Knap. Dissertatio inauguralis. S. 72.

Zweites Heft.

Organische Chemie.

I. Untersuchungen über die Zuckerarten, die Melasse und über die Umwandlung der neutralen, ternären Stoffe, von A. Bouchardat. S. 73 — 85.

Begriff der Zuckerstoffe. Erhitzen des Rohrzuckers mit Wasser und Schwefelsäure 74. Erzeugung der Ulminsäure aus Rohr- und Traubenzucker 75. Vergleich der verschiedenen Mengen der erzeugten Ulminsäure 75. Prüfung des Verhaltens der Phosphor-, Apfel-, Klee-, Weinstein- und Citronensäure gegen Zucker 76. Vor Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker erzeugt sich ein nicht krystallisirter Zucker von intensiv süsserem Geschmacke 77. Die Menge der Kohlensäure bei der Gährung des süsseren Zuckers ist gleich der des Rohrzuckers 77. Melasse ist nach dem Gehalte an unkrystallisirbarem Zucker verschieden 78. Einwirkung der Alkalien auf Zucker 79. Wirkung des Kalks auf Zucker 80. Ulminsäure verhindert die Krystallisation des Traubenzuckers 81. Einwirkung der Zuckerarten auf einander 81. Ueber Fabrication und Raffination des Rohr- und Runkelrübenzuckers 82. Fabrication des Stärkezuckers 83.

II. Ueber die Paraschleimsäure, von Malaguti. S. 85—90.

Erzeugung der Paraschleimsäure 85. Analyse der Säure 86. Unterschied beider Schleimsäuren 86. Eigenschaften der Paraschleimsäure und Verhalten gegen Lösungsmittel 87. Umwandlung der Paraschleimsäure in Schleimsäure 88. Resultate der trocknen Destillation 89. Analyse der gebildeten Breuzsäure 89.

III. **Ueber den verhältnissmässigen Werth des Irländischen und Virginientabaks**, von EDMUND DAVY. S. 90.

IV. **Ueber Nicotianin und einige seiner Verbindungen**, von E. DAVY. S. 91 — 94.

Destillation des Tabaks mit Kali und Wasser 91. Eigenschaften des Destillats in chemischer Hinsicht 92. Verhalten gegen Säuren wie eine Basis. Salze des Nicotianins mit Schwefelsäure und Salpetersäure, krystallisiren 92. Wirkung des Nicotianins auf Thiere, besonders auf Insecten 93.

V. **Ueber eine bei Bereitung des Holzspiritus erhaltene eigenthümliche Flüssigkeit**, von H. SCANLAN. S. 94 — 96.

Bereitungsart dieser Flüssigkeit 94 — 95. Eigenschaften derselben und Verhalten gegen Alkalien und Copal 95.

VI. **Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze der Schwefelmethylensäure**, von ROBERT KANE. S. 96 — 99.

Robert Kane findet mit Dumas übereinstimmende Resultate über Schwefelmethylensäure 96. Bereitung und Analyse des methylenschwefelsauren Baryts 97. Analyse des methylensauren Kalks und Bleies 98. Dalton's Angabe, dass er vor mehreren Jahren den Holzgeist aus ölbildendem Gase und Wasser bestehend, gefunden habe 98.

VII. **Ueber eine neue Methode die Gegenwart der Salzsäure in der Blausäure aufzufinden**, von GEOGHEGAN. S. 99 — 101.

Das Verfahren ist nicht anwendbar bei der mit Weingeist verdünnten Blausäure 100. Entfernung der Salzsäure aus der Blausäure durch kohlensauren Kalk 100.

VIII. **Ueber das Bleichen gewisser Varietäten des Torfs um eine weisse Faser zur Papierbereitung hervorzubringen**, von R. MALLET. S. 101 — 104.

Beschreibung des Torfes, Umwandlung desselben in Pappe 101. Analyse der Torfasche und Bleichen der Torfmasse 102. Erzeugung eines künstlichen Camphers beim Behandeln der Torffaser mit Chlorkalk 103. Eigenschaften des Camphers und über einen braunen Extractivstoff des Torfes 104.

Metallurgische Chemie.

I. **Bericht über das Resultat der mit dem Cabrol'schen Apparate in den Hohöfen von Alais angestellten Versuche** von THIBAUD. S. 105 — 129.

Anwendung der erhitzten Luft zu Schmelzprocessen 106. Be-

schreibung der Apparate 106. Unterschied der neuen Einrichtung 107. Beschreibung des Eisenwerks von Alais 108. Angabe der Menge des erzeugten Gusseisens, so wie des angewandten Brennmaterials 109. Beschreibung des Cabrol'schen Versuchs 113. Günstige Resultate hinsichtlich des geringern Kohlenverbrauchs und der grössern Ausbeute 114. Tabelle der Resultate 115. Steigerung der Eisenproduction mit derselben Kohlenmenge 119. Analyse des nach alter und neuer Weise producirten Eisens 120. Tabelle über Eisenmengen 121. Angabe der Temperatur der erhitzten Gase 123. Kostenberechnung 124. Angabe der Luftmenge, die zum Schmelzprocess verwandt wird 125. Vergleich der Cabrol'schen Apparate mit den englischen 125. Tabelle dazu 127. Vorzüge des Cabrol'schen Apparats 128.

II. Nachricht über einige Versuche, die in dem Hafen von Kingstown kürzlich in der Absicht angestellt wurden, um Metalle, und besonders das an demselben angebrachte Eisenwerk gegen die Wirkung des Seewassers zu schützen, von E. Davy. S. 129—133.

Zerstörung des Eisens im Seewasser unter Mitwirkung des Bleies 130. Anwendung von Zinkstückchen in Verbindung mit dem Eisen um die Oxydation zu vermindern 131. Das der Oberfläche nähere Wasser disponirt mehr zur Oxydation 132.

III. Ueber einige neue in der Absicht angestellte Versuche, Eisenblech oder verzinntes Eisen gegen den Rost im Seewasser zu schützen, nebst einigen wahrscheinlich davon zu machenden Anwendungen; und über die Eigenschaft des Zinks, andere Metalle gegen das Rosten in der atmosphärischen Luft zu schützen, von Edmund Davy. S. 133—135.

Eisenblech wird oxydirt, das Zinn nicht; Zink schützt beides 133. Consumtion des verzinnten Eisenblechs zur Schiffsbekleidung wird stärker 134.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber einige Verbindungen von Platinchlorür mit Zinnchlorür, von Robert J. Kane. S. 135.

Bereitung der Verbindung 135.

2) Ueber wasserhaltige Salze, von Graham. S. 136.

Ueber Wassergehalt der Oxalsäure und ihrer Salze 136.

3) Ueber die Anwendung und Darstellung der Manganoxydulsalze, von C. H. Zeller. S. 137—146.

Ueber Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydule 137. Wirkung der Manganoxydulsalze auf die Leber 138. Verwandtschaft des Eisens zum Mangan 138. Vorkommen beider in organischen Kör-

pern, Quellen und Erzen 139. Natürliche Stellung des Mangans in der Reihe der Metalle 139. Eigenschaften der Oxydulsalze 139. Wirkung der Oxydulsalze auf Pflanzenauszüge 140. Wirkung der Mangansalze auf den Thierorganismus 140. Anwendung zur Färberei 141. Desoxydation des Indigo 141. Benutzung der Manganrückstände von der Sauerstoff- und Chlorbereitung 142. Trennung des Mangans vom Eisen 143. Fremder Stoff in Verbindung mit Mangan nach der Trennung von Eisen 145.

4) Nachricht über einige chemische Processe, von Franz Barker. S. 146 — 149.

Einwirkung von essigsaurem Kali auf schwefelsaures Eisenoxyd und Trennung desselben vom Manganoxyde 146. Versuch darüber 147. Beschleunigte Fällung der ammoniakalischen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia 148. Fällung des salpetersauren Bleies durch Salpetersäure 149.

5) Ueber einige sonderbare Erscheinungen an der Flamme des Kohlengases, von R. Mallet. S. 149—152.

Literarischer Anzeiger.

Drittes Heft.

Mineralogie.

I. Ueber Krystallsystem und Krystallreihe, von Fr. von Kobell. S. 153 — 162.

Begriff der Krystallreihen und Krystallsysteme 153. Definition und Bedingung des Begriffs der Grundformen 154. Ueber verschiedene Krystallformen 155. Erwiderung auf die von Naumann und Rose gegebenen Begriffe über klinorhombische und klinorhomboidische Formen 156. Feststellung des Begriffs von Krystallsystem und Krystallreihe 156. Gesetz der Symmetrie 157. Eintheilung nach den physikalischen Eigenschaften der Krystalle 157. Entstehen des Oktaeders aus dem Hexaeder 158. Hemiedrische Gestalten 159. Verlängerung oder Verkürzung der Krystallaxen bei Veränderungen 160. Wirkung der Combinationsfähigkeit der bekannten Krystallformen 160. Krystallsystem von Mohs 161.

II. Beschreibung des Bleigummis aus der Grube von Nussière bei Beaujeu, von Dufrénoy. S. 163 — 165.

Eigenschaften und Fundort 163. Analyse des Minerals 164—65.

III. Beschreibung des Dréelits, eines neuen Minerals, von Dufrénoy. S. 165 — 170.

Fundort und Beschreibung der physischen Eigenschaften 166. Chemische Eigenschaften 166. Analyse 167. Vergleichung mehrerer Analysen 169.

IV. Ueber die chemische Constitution fossiler Schuppen, als erläuterndes Kennzeichen der Natur der Thiere, von denen sie kommen, von Arthur Connel. S. 170 — 171.

Analyse und Unterschied der Schuppen der Fische von denen der Saurier 171.

Bleiweiss.

I. Ueber Zusammensetzung des auf verschiedenen Wegen dargestellten Bleiweisses, und über seine Deckkraft, von Gustav Bischof. S. 172 — 181.

Angabe von Pfaff über englisches Bleiweiss 172. Prüfung dieser Angabe 173. Versuche mit verschiedenen Bleiweisssorten 174—176. Widerlegung der Angabe von Pfaff 176. Vorurtheile über die verschiedene Deckkraft verschiedener Bleiweisse 176. Unterschied liegt in der Behandlung beim Zerreiben und in der mehr oder minder krystallinischen Bildung des Bleiweisses 177. Beweis dafür im krystallisirten Weissbleierz, das dem Bleiweiss analog zusammengesetzt ist 178. Ursachen der Deckkraft von Pigmenten 180.

II. Einige Bemerkungen über die Fällung der essigsauren Bleioxydlösung durch Kohlensäure, von Gustav Bischof. S. 181 — 184.

Versuch über die Menge des durch Kohlensäure niedergeschlagenen Bleioxyds, nachdem mehr oder weniger Wasser zur Auflösung des essigsauren Bleies verwandt ist 182. Erscheinungen bei Durchleitung von Kohlensäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd 183.

Organische Chemie.

I. Ueber die Wirkung verdünnter Säuren auf Zucker, von Malaguti. S. 185 — 196.

Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure und Wasser 186. Prüfung ob die Salpetersäure zersetzt sei 187. Behandlung des Zuckers mit andern organischen und unorganischen Säuren, und Resultate daraus 187. Zeitpunct der Einwirkung der Säuren auf Zucker 187. Unverändertes Vorhandensein der Säure in der Auflösung nach der Umwandlung des Zuckers 188. Umwandlung des Zuckers in Ulminsäure und Wasser 188. Analyse des Ulmins 190. Benutzung der Gährung, um die Menge des unzersetzten Zuckers zu bestimmen 191. Resultate der Zuckerzersetzung 191. Zeitpunct, bei dem die Umwandlung des Rohrzuckers von Statten geht 192. Rohrzucker muss erst in Traubenzucker umgewandelt werden, bevor die weitere Umänderung Statt findet 193. Veränderung der Ulminsäure durch Sieden 194. Beweis, dass die Ulminsäure eine wirkliche

Säure und nicht eine unreine Kohle sei 195. Sättigungscapacität und Analyse der Ulminsäure 196. Darstellung der Ulminsäure 196. Resultate der Untersuchungen 197.

II. Chemische Untersuchung des Magensaftes, von Henry Braconnot. S. 197 — 205.

Verschiedene Meinungen über den Magensaft 198. Untersuchung desselben und Verhalten gegen Reagentien 198. Destillation des Magensaftes liefert Chlorwasserstoff 199. Chlorammonium durch Erhitzen entwickelt 199. Einäscherung des Magensafts giebt eine Kohle, die Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk enthält 199. Wirkung des Aethers auf den abgedampften Magensaft und Gewinnung einer sauren Flüssigkeit, die Chlorwasserstoff enthält 200. Wirkung des absoluten Alkohols auf den, in Aether unlöslichen Theil des Magensaftes 200. Anwesenheit von Chlorammonium und Chlorcalcium 201. Abwesenheit der Milchsäure im Magensafte 203. Untersuchung des Rückstandes, der nach der Behandlung des Magensaftextracts mit Aether und wasserfreiem Alkohol blieb 203. Ptyalin 203. Analyse des rückständigen Schleims 203. Gesammtinhalt des Magensaftes 204.

III. Ueber die Stärke, von Guérin Varry. S. 205 — 210.

Stärkmehl aus Kartoffeln enthält Chlorophyll und eine wachsartige Substanz 206. Widerlegung der Ansicht von Payen, über die alkalische Reaction des zum Aussüssen der Stärke angewandten Wassers 206. Untersuchung des Dextrinbrodes 206. Schlüsse aus Guérin's Versuchen 207. Behandlung der Kartoffelstärke mit kaltem Wasser und Bestandtheile derselben 208. Löslichkeit des Amideins und Amidins 208. Atomistische Zusammensetzung des Amideins und Amidins 209. Einwirkung der Diastase auf Hüllenamidein und Amidein 209. Analyse der mit Jod nicht mehr blau werdenden Substanz des Amylons 210. Analyse des Amideins 210.

IV. Ueber die Korksäure und ihre Verbindungen, von Boussingault. S. 211 — 214.

Analyse der Korksäure nach Bussy und Boussingault 211. Korknaphtha, Erzeugung und Analyse 211. Destillationsproducte der Korksäure mit Kalk 212. Bildung eines flüchtigen Oels und Analyse desselben 212. Analogie des Oels mit dem Benzoylwasserstoff 212. Suberyl als neuer Grundstoff der Korksäure und des Oels 213. Untersuchung des Korks. Korkharz. Suberin; Verhalten desselben gegen Alkalien 213.

Viertes Heft.

Metallurgische Chemie.

I. Ueber das Färben der Goldarbeiten, von P. Berthier. S. 214 — 222.

Beschreibung der Goldfärberei und Analyse des beim Färben aus der Färbeflüssigkeit sich absetzenden Bodensatzes 215. Verfahren das Gold und Silber aus diesem Bodensatze zu gewinnen 216. Analyse der Farbeflüssigkeit 216 u. 217. Erklärung wie die Farbeflüssigkeit wirke und wie der Bodensatz erzeugt werde 218. Verhalten der Farbeflüssigkeit gegen Gold, Silber und Kupfer 219 u. 220. Verbesserung der Methode, aus den Farbeflüssigkeiten das Gold und Silber zu gewinnen 221. Verhalten des schwefelsauren Eisenoxyds mit Salpeter und Kochsalz gegen Goldlegirungen 222.

II. Versuch einer Theorie über die Behandlung der Eisenerze in den Hohöfen, und Aufstellung mehrerer neuer Principien, welche man daraus über die Art der Wirkung der Kohle, wenn sie als reducirendes Mittel betrachtet wird, ableiten kann, von P. le Play. S. 222 — 225.

Kohlenoxyd ist das Mittel den Sauerstoff des Zinkoxyds auf die Kohle zu übertragen 223. Analogie der Einwirkung auch bei Eisenerzen, desgleichen bei andern Erzen 224.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Die conservative Kraft des Kreosots ist bei zeitraubenden chemischen Versuchen mit Harn u. s. w. zu empfehlen, von Hünefeld. S. 226 — 227.

Versuche mit Amylonkleister und Zuckerlösungen.

2) Beobachtungen an verschiedenen chemischen Gegenständen des v. Weigel'schen Nachlasses, von Demselben. S. 227 — 228.

Beobachtung an einer Silberauflösung 227. Beobachtung an einer gebräunten und nach schwefliger Säure riechenden Schwefelsäure 228. Beobachtung an einer mit Aether versetzten Goldauflösung 228.

3) Ueber einen einfachen Extractionsapparat zur Analyse organischer Substanzen, von Demselben. S. 228 — 229.

4) Ueber eine bequeme Vorrichtung zur Evaporation und Destillation, bei und unter Siedhitze des Wassers zur Destillation von Wasser u. s. w., von Demselben. S. 231.

5) Verschiedene chemische Ergebnisse, von Demselben. S. 231 — 235.

Zum Verhalten der Gallussäure 231. Ueber Pyrophore 232. Ueber Phosphor und leichte Entzündlichkeit desselben 233. Zur Chemie indifferenter Pflanzenstoffe 233. Darstellung farbiger Weingeistflammen 234. Moschusgeruch bei der Kermesbereitung 234. Zur Chemie des Arseniks 235. Zur Chemie der Pigmente 235.

6) Wasserdichter Holzkitt. S. 235 — 237.
Anweisung zur Bereitung und Anwendung 236 — 237.

7) Manganreaction, von J. v. Kraskowitz. S. 237 — 238.

8) Chemische Tuschtinte. S. 238.

9) Tinctur zum Schwarzfärben grauer Haare. S. 239.

10) Einige Resultate bei der Compression von Salpetergas erhalten, von J. H. Niemann, in Alfeld. S. 239—241.
Absorption des Stickstoffoxyds vom salpetersauren Quecksilberoxydule 239. Verhalten des Kupfers gegen Salpetersäure unter bedeutendem Atmosphärendrucke 240.

11) Apparat zur Schmelzung des Bernsteins und Gewinnung der Säure und des Oels ohne Verlust der Gefässe, von J. Bescherer. S. 241 — 242.
Beschreibung des Apparats 241. Verfahren bei der Schmelzung 242.

12) Ueber die Gebläse mit heisser Luft, von Sobolewskoy. S. 242 — 244.
Resultate der Anwendung der heissen Gebläseluft 243.

13) Bemerkungen über die Bildung einiger Eisenerze, von A. Kindler. S. 245 — 247.

14) Verbesserte Stabeisenbereitung, von Karl Schafhäutel. S. 247 — 248.

Fünftes Heft.

Metalle.

I. Beiträge zur Kenntniss des Nickels, von Otto Linné Erdmann. S. 249 — 268.

Ueber Bucholz's Nickeloxydul. Angabe der Bereitungsart des Bucholz'schen Nickeloxyduls, Untersuchungen darüber 249. Nachweis, dass das Bucholz'sche Nickeloxydul nur Chlornickel ist 250. Einwirkung des Ammoniaks auf geglühtes Nickeloxyd; Versuche zur theilweisen Reduction des Nickeloxyds durch Wasserstoffgas 250. Die Reduction gelang nicht, wiewohl sich Wasser erzeugte, was vom zersetzten Nickelsuperoxyde herrührt 251. Nichtexistenz des Bucholz'schen Nickeloxyduls. Chlornickelbereitung, Analyse desselben 251. Zusammensetzung des Chlornickels und Formel dafür 252. Sublimation des Chlornickels 252. Untersuchungen über die Angaben von Bucholz und Lassaigne über das Chlornickel, Beweis ihrer Unrichtigkeit und Analyse des Chlornickels 253. Zusammensetzung und Formel 254. Jodnickel. Bereitungsart desselben 254. Eigenschaften des Jodnickels 255. Analyse des sublimirten und eingetrockneten Jodnickels 256. Zusammensetzung beider und Formel dafür 257. Wasserhaltiges Jodnickel und Zusammensetzung

desselben 257. Jodnickel mit Nickeloxyd 257. Bereitungsart desselben und Eigenschaften 260. Verhalten gegen Alkalien, Säuren und Alkohol 260. Analyse und Nachweis, dass die Verbindung nicht immer gleichmässig sei 260. Neue Classe von Nickelsalzen 261. Nachweis, dass Tuputti's Untersuchungen über die Nickeloxyde und ihr Verhalten gegen Ammoniak falsch sind 261. Salpetersaures Ammoniak mit Nickeloxydammoniak 262. Bereitungsart und Eigenschaften dieses Doppelsalzes 262 u. 263. Analyse des Salzes 263. Zusammensetzung und Formel 264. Schwefelsaures Ammoniak und Nickeloxydammoniak 264. Bereitungsart 264. Analyse und Zusammensetzung 265. Chlorammonium und Nickeloxydammoniak 266. Bereitungsart, Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Salzes 266. Formel dafür 267. Jodammonium und Nickeloxydammoniak 267. Bereitungsart und Eigenschaften der Doppelverbindung 267. Formel 268.

II. **Untersuchungen über die Dehn- und Hämmerbarkeit einiger Metalle, und über die Veränderungen, welche die Dichtigkeiten unter vielen Umständen erleiden**, von A. Baudrimont. (Annales de chimie et de phys. T. 60.) S. 268 — 288.

Operation des Drahtziehens 268. Angaben der Temperatur bei den Versuchen mit den Drähten 269. Bestimmung der Dichtigkeiten bei 14° mittelst eines gut schliessenden Fläschchens 269. Bestimmung der Dicke der Drähte 270. Bestimmung der Cohäsion der Drähte 271. Bemerkungen über die befolgten Methoden und über die Schlüsse, die daraus zu ziehen sind 271. Bezeichnungen der Metalle und Legirungen, die den Versuchen unterworfen wurden 272. Eisen, Kupfer, Silber und brüchiges Silber 273. Krystallisirtes Silber, Cadmium, Blei, Zinn, Messing, Tamtam und eine Legirung aus 9 Theilen Silber und 1 Th. Kupfer 274. Tabellarische Uebersicht der Resultate 275. Zusammensetzung des angewandten Messings 275. Tabelle über Durchmesser und Dichtigkeiten der Kupfer- und Messingdrähte 276. Verhalten der Drähte vor und nach dem Glühen 276. Schlüsse aus diesen Untersuchungen 277. Tabelle über die, mit gehärteten Drähten angestellten Untersuchungen 278. Verlängerung der Drähte durch Ausdehnung, Bestimmung des Grades 279. Dimensionen, Schnittflächen, Dichtigkeiten von 5 Drähten von No. 66, nach dem Glühen bestimmt 280. Cohäsion der Drähte 283. Angabe der Tragkraft der Drähte 284. Einwirkung des Glühens auf die Zähigkeit der Drähte 285. Allgemeine Folgerungen 288.

III. **Gewinnung des Goldes und Silbers aus den Farbewassern der Goldarbeiter.** (L'Institut 4ème année No. 148.) S. 288 — 290.

Untersuchungen von Jacquemyns über Berthier's frühere Untersuchungen über diesen Gegenstand 289.

IV. Versuch über den Schutz des Eisens gegen die Wirkung des Salzwassers, von T. Tassel Grant. S. 290—292.

Befestigung von Zink auf Eisenplatten und Resultate der Einwirkung des Meerwassers 290. Versuch mit 2 Eisenplatten, die mit Zink- und Eisennägeln an Holz befestigt waren 291.

Organische Chemie.

I. Allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Mischung organischer Körper, von Dumas. S. 293—328.

Schwierigkeiten bei Bildung eines Systems der organischen Chemie 293—294. Ansichten über die sogenannten eigenthümlichen organischen Stoffe 299. Ursachen der mannigfachen Verbindung der Elementarbestandtheile organischer Körper 300. Vereinigung der organischen Chemie mit der unorganischen 301. Theorie der Amide 302. Theorie der Aether 307. Vergleichungen von Berzelius's Ansicht über die Zusammensetzung des Aethers mit Dumas's Ansicht 310. Naphtalin 315. Benzin 315. Substitutionstheorie 317. Theorie der Benzoylverbindungen 322. Oxyde und Wasserstoffverbindungen in der organischen Chemie 325. Theorie der Brenzstoffe 326.

II. Wirkung des Jods auf die salzfähigen organischen Basen (L'Institut 4ème année No. 147). S. 329—330.

Pelletier über die Wirkung des Jods auf Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin und Morphin. Verbindung beider Stoffe in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen 329. Jodsäure bildet mit den Basen neutrale Salze 329. Jodwasserstoffsäure bildet ebenfalls Salze damit 330.

III. Neue bromhaltige Säure, von Eugène Péligot. S. 330—332.

IV. Ueber die Wirkung der Hausenblase beim Klären der Würze, von Samuel Roberts. S. 332—338.

Eigenschaften der Gallerte 333. Bereitung der Hausenblasenlösung 334. Versuche mit dem Klärungsmittel 337.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Verschiedene Analysen, von Aug. Laurent und Ch. Holms. S. 339—342.

Künstliches Eisenoxydul-Oxyd analysirt 339. Analyse des Albits von Chesterfield 340. Analyse eines Minerals aus der Lava des Vesuvs 340. Krystallisation des Zinkoxyds 341.

2) Runkelrübenzucker.

Literarischer Anzeiger.

Sechstes und siebentes Heft.

Isomerismus und Amorphismus.

I. Bemerkungen über den Isomerismus und Amorphismus, von Dr. Joh. Nep. Fuchs, in München. S. 345—353.

Unterschied zwischen krystallisirend und gestaltlos 346. Begriff des Amorphismus 347. Unterschied zwischen Amorphismus und Isomerismus 348. Beweis, dass die von Frankenheim angegebene Porosität nicht Ursache des Amorphismus ist 348. Es giebt nicht nur scheinbar amorphe Körper, sondern mit Gewissheit 351.

II. Ueber den Graphit und verwandte Gegenstände, von Dr. J. N. Fuchs. S. 353—363.

Untersuchung des Graphits von Wunsiedel zeigt kein Eisen 353. Specifisches Gewicht 354. Physikalischer Unterschied zwischen Graphit und Diamant 354. Krystallisation des reinen Graphits sind noch nicht gefunden 355. Graphit und Kohle sind wesentlich gleich, sie sind amorpher Kohlenstoff 357. Würde der Kohlenstoff leicht krystallisiren, so müsste die organische Natur untergehen 358. Amorphismus einiger Stoffe 359—360. Gründe warum das Kalium und die übrigen Metalloide nicht zu den Metallen zu rechnen sind 361.

Jod, Brom und Chlor.

I. Neue Anweisung zur Prüfung der Chlorpräparate, von Gay-Lussac. S. 364—393.

Anwendung der arsenigen Säure, des Kaliumeisencyanürs und des salpetersauren Quecksilberoxyduls zur Chlorometrie 364. Grundsätze des neuen Verfahrens 365. Tabelle des Chlorgehalts 367. Bereitung einer Normalflüssigkeit, die bei 0° und 0,760 Barometerhöhe ihr gleiches Volumen Chlor enthält 369. Bereitung der Normalflüssigkeit der arsenigen Säure 372. Indigoauflösung als die Reaction des Chlors auf die arsenige Säure, genau bezeichnendes Prüfungsmittel 373. Bestimmung des Gehalts der Auflösung der arsenigen Säure 373. Beschreibung der Apparate 374—375. Verfahren zur Chlorometrie mit arseniger Säure 376. Prüfung des Chlorkalks 377. Bestimmungen der Grade des Chlorometers, dem Volumen und dem Gewichte des Chlors nach 381. Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks dadurch, dass man die Auflösung der arsenigen Säure zu der Chlorverbindung setzt 381. Anwendung des Kaliumeisencyanürs als chlorometrisches Reagens, statt der arsenigen Säure 382. Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Mittel 384. Betrachtungen über die drei beschriebenen chlorometrischen Methoden 386. Prüfung der Manganoxyde 387. Beschreibung der zur Prüfung der Manganoxyde nöthigen Apparate 388. Verfahren bei der Prüfung 389. Resultate der Prüfungen 391. Prüfung der Salzsäure, die zu den Versuchen ange-

wandt wird, auf ihre Reinheit 393. Befreiung derselben von schwefliger Säure 393.

II. Ueber das Jod, von JAMES INGLIS. S. 394 — 411.

Jod soll ein Leiter der Elektricität sein, nebst Angabe, diess zu prüfen 394. Verschwinden der dem Wasser durch Jod mitgetheilten braunen Farbe durch Sonnenlicht 394. Gay-Lussac's Ansicht hierüber 395. Die Ansichten von Inglis über diese Farbenveränderung 395. Oktaëdrische Jodkrystalle und dendritische 2 Zoll lange 395. Einwirkung des Chlorgases auf eine alkoholische Jodauflösung 396. Verfahren um krystallisirte Jodsäure zu erhalten 396. Sementini über jodige Säure 396. Krystalle von jodiger Säure nach Inglis 397. Zersetzung der jodigen Säure durch Alkohol 397. Jodäther 398. Zwei neue Jodchloride 398. Jod und Schwefelchlorid bilden eine dem Brome ähnliche Verbindung 398. Schwefelwasserstoff im flüssigen Zustande löst Jod auf 399. Wasser zersetzt diese Verbindung und bildet Jodwasserstoff und Schwefel 399. Stickstoffjodid, Bereitung desselben 399. Kohlenstoffjodid 400. Dreifaches detonnirendes Stickstoffjodid 400. Ursachen der Explosion des Stickstoffjodids 401. Kohlenwasserstoffjodid 401. Darstellung desselben nach Faraday und Inglis 401. Jodkohlenwasserstoff, Unterschied von Faraday's Verbindung 402. Eigenschaften des neuen Körpers 403. Schwefel und Jod 404. Phosphorsesquijodid zersetzt sich an der Luft und bildet Jodwasserstoff. Wasser zersetzt es schnell 404. Wahrscheinliche Phosphoroxyde, die nach der Zersetzung des Jodphosphors durch Wasser gebildet werden 405. Borjod 405. Grünes Quecksilberjodür, erhalten durch Jodkalium und salpetersaures Quecksilberoxydul 405. Jod und Quecksilber vereinigen sich unmittelbar 405. Licht zersetzt das grüne Quecksilberjodür unter Mitwirkung der Luft 405. Wasser schützt das Quecksilberjodür vor Einwirkung des Lichts 406. Quecksilberchlorür mit Jodkalium bilden ebenfalls grünes Quecksilberchlorür 406. Quecksilbersesquichlorid 406. Quecksilbersesquijodür 407. Doppelt Quecksilberjodür 407. Vermuthung, dass es eine blaue Verbindung von Jod und Quecksilber giebt 408. Jodblei in Krystallen 408. Granulirtes Zinn und Bleijodid bilden beim Erhitzen eine braune Doppelverbindung, die durch Kochen mit Wasser wieder zerfällt 409. Einwirkung von Jodkalium auf Chinin 409. Jod und Chinin 409. Chromjod 410.

III. Ueber das Leitungsvermögen des Jods, Broms und Chlors für Elektricität, von EDUARD SOLLY dem Jüngern. S. 411 — 416.

Jod ist ein Nichtleiter für Elektricität, nicht wie Inglis gefunden hat, ein Leiter 411. Verfahren nach Wollaston 411. Versuch in einer Glasröhre 412. Anwendung der Volta'schen Batterie zur Prüfung der Elektricitätsleitung des Jods 412. Jod in Wasser gelöst, leitet die Elektricität, desgleichen Chlor und Brom, wiewohl für sich nicht 413. Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, leitet die Elektricität

nicht 413. Brom in Aether leitet die Elektricität 414. Brom in Schwefelchlorid leitet die Elektricität nicht, dagegen nachdem etwas Aether hinzukam 414. Bromjodid leitet 414, desgleichen eine wässerige Lösung desselben 415. Apparat zur Prüfung des Chlors auf seine Leitungsfähigkeit 415. Chlorhydrat leitet nicht, dagegen Chlorwasser sehr gut. Folgerungen aus dieser Abhandlung 416.

Glasfabrication.

Ueber die Darstellung von Rubinglas durch Goldauflösung und Zinnoxyd, von Dr. Fuss. S. 417 — 446.

Goldpurpur braucht nicht gebildet zur Schmelze hinzugesetzt zu werden, sondern kann sich während des Schmelzens selbst bilden 418. Zusammensetzung des angewandten Glases 419. Bereitung einer Goldauflösung und Angabe der Maassbestimmung 420. Verfahren beim Schmelzen des Rubinglases 421. Anräuchern des Glases ist unnöthig 421. Bestimmung des Hitzgrades, bei dem das Glas geschmolzen werden muss 422. Goldpurpur bildet sich aus Goldchlorid und Zinnoxyd während des Schmelzens 423. Leberflecke im Rubinglase 423. Ueber die Wirkung des Zinnoxyds auf die hellere oder dunklere Farbe. Ueber den Nutzen des Antimonoxyds 424. Einwirkung des Kobaltoxyds auf die Färbung des Rubins 425. Prüfung der angegebenen Methoden auf der Zechliner Glashütte, wo der Rubin bisher nach Kunckel's Vorschrift noch bereitet wurde 426. Erste Probe nach Fuss'scher Angabe wird im Glasofen geschmolzen und missräth 428. Zweite Probe mit einem härtern Glase 430. Neue Versuche bei verschiedener Schmelzzeit und mit verschiedenen Glascompositionen 434. Mehrere Versuche mit härteren Glasmassen, denen weniger Bleioxyd zugesetzt war, missglücken. 436. Resultat der Prüfungen 438. Kunckel'sche Vorschrift zum Rubinglase, die bisher ein Geheimniss der Zechliner Glashütte war 438 — 439. Fuss's Vorschrift liefert gleichmässigere Resultate, wie Kunckel's Angaben 440. Angabe der Vorzüglichkeiten der Fuss'schen Vorschrift 440. Versuch den gelblichen Stich des Rubinglases durch Kobaltoxyd zu entfernen 441. Resultate der angestellten Versuche 442. Bericht des Vereins über die Arbeit 443 — 445.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Entdeckung des Fluors, von Baudrimont. S. 447
2) Ueber das Färben der Fayence, von Brogniart. S. 448.
3) Untersuchungen über das Aethal, von Dumas und Péligot. S. 449 — 453.

Analyse des Aethals, Formel dafür 449. Behandlung des Aethals mit Phosphorsäure 450. Darstellung und Analyse des Cetens, eines neuen Kohlenwasserstoffs 450. Cetenschwefelsäure und die Verbindung derselben mit Kali 451. Chlorwasserstoffceten 452. Analyse des Wallraths 452. Verseifungsproducte des Wallraths 453

4) Ueber Auflösung des kohlensauren Kalkes in Salmiak, von A Vogel, in München. S. 453 — 456.

Frisch gefällter kohlensaurer Kalk ist in Salmiaklösung löslich 454, fällt aber aus der Auflösung bei Berührung mit der Luft allmählig wieder heraus 454. Fein zerriebener Marmor oder auch Doppelspath lösen sich in Salmiaklösung auf 454. Witherit desgleichen 455. Strontian löst sich ebenfalls auf. Schlüsse aus den Resultaten 455.

5) Bibliographischer Anzeiger. S. 456.

Achtes Heft.

Organische Chemie.

Die neuesten Forschungen über den Alkohol und verwandte Verbindungen, zusammengestellt von G. W. Scharlau. S. 457 — 514.

Aetherin als Radical mannigfacher organischer Verbindungen 458. Analogie des Aetherins mit Cyan und Ammoniak. Analyse des Amylons 458. Vorkommen des Stärkmehls. Raspail's und Fritsche's Untersuchungen über die physischen Eigenschaften des Amylons. Biot und Persoz über die Umwandlung des Amylons durch verdünnte Säuren 459. Einwirkung bei verschiedenen Temperaturen 460. Analyse des Gummis 461. Einwirkung des Keimens auf Amylon 461. Milchzucker 462. Gährungsproducte. Analyse des Weingeists 462. Ansichten von Fourcroy und Vauquelin über Aetherbildung 463. Marchand und Serullas über Weinschwefelsäure. Aetherbildung. Theorie 463. Pelouze und Felix d'Arcet über Weinphosphor- und Weinarseniksäure 464. Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol ist verschieden nach Temperatur und Concentration 465. Weinphosphorsaurer Baryt 465. Zersetzung desselben beim Erhitzen 465. Zusammensetzung der Weinphosphorsäure. Schlüsse des Pelouze aus den erhaltenen Resultaten 466 — 467. Liebig über die Untersuchungen von Pelouze 467. Magnus's Untersuchungen, ob in der Weinschwefelsäure Alkohol oder Aether mit der Schwefelsäure verbunden sei 468. Verbindung von absolutem Alkohol mit englischer Schwefelsäure 468. Versuche mit wasserleerer Säure und Alkohol 469. Analyse des weinschwefelsauren Baryts. Formel für Weinschwefelsäure 470. Wasserleere Schwefelsäure und Aether 471. Analyse des erhaltenen Barytsalzes. Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten 471. Aethion- und Isäthionsäure 471. Analyse des weinphosphorsauren Salzes durch Liebig 472. Berzelius's Ansicht über Aetherin und seine Verbindungen 472. Dumas und Boullay über diesen Punct 472. Oxalweinsaures Ammoniak von Dumas 473. Liebig über das Aethyl und Rechtfertigung der Ansicht von Berzelius 473. Ueber Platin und Kaliumchloridverbindungen aus Weingeist 474. Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak. Identität des Oxamids mit weinoxalsaurem Ammoniak scheinbar bewiesen 475. Bildung des Aethers aus Alkohol durch Phosphorchlorid und Arsenikchlorid 476. Liebig's Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten 476.

Aethylverbindungen 477. Liebig's Analyse des Rohrzuckers 478. Traubenzucker nach verschiedenen Analysen 478. Aetherbildungstheorie von Liebig 479. Mitscherlich über Aetherbildung 479. Marchand's Untersuchungen über Weinschwefelsäure 481. Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten 482. Liebig's Prüfung der Marchand'schen Untersuchungen 483. Halogene und Wasserstoffsäuren und ölbildendes Gas 484. Löwig über Aether und Brom. Bromal 485. Dumas über Oxychlorcarbonäther 485. Urethan, Bereitung und Analyse desselben 486. Analyse des Oxaläthers 487. Oxamid, Chloral und Bromal 487. Dumas über Chloralbereitung 488. Eigenschaften des Chlorals 488. Chloroform, Analyse desselben und Vortheile derselben für Erklärung der Umwandlung des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure 489. Chloralhydrat 489. Bromoform und Jodoform, Bereitung und Analyse 490. Erklärung der Chloralbildung von Dumas 491. Erzeugung von Essigäther aus Alkohol und Chlorgas von Dumas 492. Gesetze von Dumas für organische Verbindungen aufgestellt 492. Schlüsse aus seinen Resultaten für das Dasein des Aetherins 493. Arthur Connell über Einwirkung der Elektricität auf Alkohol und Aether. Ueber Aethyloxyd und Aetherinhydrat 493. Oxydationsproducte des Alkohols von Gmelin und Döbereiner 494. Liebig's Untersuchungen über Döbereiner's Entdeckungen 494. Döbereiner's Sauerstoffäther, Liebig's Analyse desselben 494. Acetal 495. Prüfung. Döbereiner's Entdeckungen führten zur Entdekkung des Aldehyds 495. Bereitung des Aldehyds. Erklärung der Bildung desselben 496. Aldehydammoniak. Andere Bereitungsarten des Aldehyds 497. Darstellung des Aldehyds aus Aldehydammoniak 498. Aldehyd mit Brom und Chlor, verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Kali 499. Aldehyd und Silberoxyd 499. Analyse des Aldehyds. Unterschied des Aldehyds und Acetals vom Essigäther 500. Aldehydammoniak 501. Aldehydsäure, Identität derselben mit der Lampensäure wahrscheinlich gemacht 501. Darstellung der Aldehydsäure in Verbindung mit Silberoxyd 502. Aldehyden, Aldehyd und seine Verbindungen 502. Dumas über Essigbildung und Ameisensäure, Anwendung seines Substitutionsgesetzes 503. Dumas und Péligot über Methylen 504. Darstellung des Holzgeistes 504. Hypothetisches Radical, Methylen 505. Eigenschaften und Analyse des Holzgeistes. Holzgeist und Platinmohr bilden Ameisensäure 505. Analogie des Alkohols und Holzgeistes 506. Chloroform aus Holzgeist. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gegen Methylen 506. Methylenhydrat. Analyse 507. Methylenschwefelsäure 507. Verbindungen des Methylens 508. Oxamethylan 509. Methylenverbindungen 511. Analogie zwischen Methylen, Aetherin und Ceten 511. Dumas über Aethal 511. Ceten, Cetenschwefelsäure und cetenschwefelsaures Kali, den weinschwefelsauren und methylenschwefelsauren Salzen analog 512. Chlorwasserstoffceten 512. Zusammenstellung der Kohlenstoffverbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff 512 — 514.

Mineralogische Chemie.

I.

Beiträge zur nähern Kenntniss backender Steinkohlen, vorzüglich deren Anwendung zum Zusammensintern staubiger Erze und Hüttenproducte betreffend,

von

W. A. Lampadius.

Vorwort.

Backende Steinkohlen nennen wir bekanntlich diejenigen Schwarzkohlen, welche sich schon bei mässiger Erhitzung erweichen; selbst bei dem Verbrennen auf Rosten halb zusammen schmelzen, und bei der Verkohlung in ganz zusammen geflossene, jedoch aufgeschwollene und poröse Coaks übergehen. Zwei Ursachen veranlassten mich, zwei dergleichen Sorten sächsischer Steinkohlen in Arbeit zu nehmen, nämlich 1) wollte ich die Natur dieser Steinkohlen, vorzüglich in Hinsicht ihrer bakkenden Eigenschaft näher erforschen, und 2) lag mir daran, diese ihre Eigenschaft zum Zusammensintern fein zertheilter Erze und Fluggestübe, die in Schachtöfen verschmolzen werden sollen, nutzbar in das Leben treten zu lassen, welcher Anwendung ich bereits in Erdmann's Journal für techn. und ökonom. Chemie B. II. S. 515 kurz erwähnt habe.

1) Versuche über die Natur backender Steinkohlen.

Ich verschaffte mir zu diesen und allen nächstfolgenden chemischen Bearbeitungen dieser Schwarzkohlen zwei Arten derselben, welche ich mit No. 1 und 2 bezeichnen will.

No. 1. *Pechkohle* von *Oberhohndorf* bei Zwickau. Sie wurde mir durch den dortigen Factor des Steinkohlenwerkes,

Herrn Hoffmann, mit der Bezeichnung zugesendet: „Steinkohlen von dem jetzt am meisten im Schlage stehenden, sogenannten Pechkohlenflötz im jungen Wolfganger Felde.“ Es war grösstentheils Pechkohle, mit wenig eingemengter Schieferkohle, und kaum hier und da merklichen Anflügen von Faserkohle, mithin eine Kohle von der besten Beschaffenheit dortiger Flötze.

No. 2. Gemenge von *Pech-* und *Schieferkohle* von *Döhlen* unweit Dresden. Der Uebersender, Herr Factor Lindig, zeigte mir an: „Diese Kohle sei aus den südlichen Bauen der königl. Döhlener Steinkohlenwerke, in der Nähe des Döhlener Kunstschachtes gewonnen; sie backe sehr gut, und habe den geringsten Erdengehalt unter den dortigen Steinkohlen.“

A. Coaksbereitungsversuche.

Es wurden 20 Unzen 6 Drachmen 40 Gr. = 10,000 Gran, von jeder Kohle gröblich zerstossen, in stehenden, mit Deckeln versehenen cylindrischen Büchsen dem Verkohlungsprocesse unterworfen.

No. 1 gab 6160 Gran = 61,6 Gewichtsprocent von ziemlich lockern, etwas porösen Coaks, in ein cylinderförmiges Stück zusammen gesintert. Der Coakscylinder nahm $1/8$ mehr Raum, als die zu dessen Bildung verwendeten rohen Steinkohlen ein. Der zerstückte Cylinder zeigte sich durchgängig gut verkohlt, und die Coaks waren von vorzüglicher Beschaffenheit in Hinsicht auf Glanz, Farbe u. s. w.

No. 2 gab 6840 Gr. = 68,4 Gewichtsprocent Coaks, ebenfalls zu einem Stück zusammen gebacken. Der Cylinder nahm $1/10$ mehr Raum ein als die verwendeten rohen Steinkohlen. Die Coaks waren von guter Beschaffenheit, nur etwas dichter wie die von No. 1 und hier und da nur gesintert.

B. Einäscherungsversuche.

Die gröblich zerstückten Coaks beider Steinkohlensorten wurden auf flachen Thonscherben vertheilt, unter einer grossen, stark rothglühenden Muffel mit Vorsicht völlig eingeäschert. Sie mussten, um dieses zu erreichen, ein Mal durchgeglühet, und schon halb eingeäschert, aufgestossen werden. Unterlässt man dieses, so bleibt leicht ein Kern von unverbrannten Coaks zurück.

No. 1. 6160 Gran Coaks gaben 416 Gr. einer feinen gelblich grauen Asche; das ist auf die rohen Steinkohlen berechnet 4,16 p. C. Asche und 57,44 p. C. Kohlenstoff.

No. 2. 6804 Gran Coaks gaben 1200 Gran einer grauen, hier und da etwas gesinterten Asche; d. i. auf die rohen Steinkohlen berechnet 12 p. C. und 56,04 Kohlenstoff.

Die Bestandtheile der Aschen dieser Kohlen sind hinlänglich bekannt, nämlich Thonsilicat, kohlen-, schwefel- und phosphorsaurer Kalk, Eisen- und Manganoxyd, nebst Spuren von Talkerde. Die Steinkohlen der Zwickauer Formation enthalten etwas mehr kohlensauren, die der Döhlener etwas mehr schwefelsauren Kalk.

C. Flüchtige Producte der Verkohlung.

Es wurden von jeder Sorte der Steinkohlen No. 1 und 2 10,000 Gran gröblich zerstossen, in liegenden gusseisernen Cylinderretorten mit vorgelegtem Kühlapparat, welcher mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt war, verkohlt, und man erhielt:

a) Aus der Kohle No. 1.

Gas überhaupt	7950	Par. C. Z.
Nach dem Auswaschen mit Kalkwasser verblieben Leuchtgas	7389	-
Ist zu berechnen absorbirtes kohlens. Gas	561	-

Das Leuchtgas war vortrefflich und gab ein rauch- und geruchfreies Weisslicht.

Das Destillat des Kühlapparates wog 1997 Gr., und wurde durch die Filtration zerlegt in:

680 Gran Theer = 6,8 p. C. und
1317 - Theerwasser = 13,17 -

b) Die Steinkohle No. 2 gab:

Gas überhaupt	7340	C. Z.
Darin Leuchtgas	6790	-
Kohlensaures Gas	550	-

Das Leuchtgas war ebenfalls von gehöriger Güte.

An Destillaten wurde erhalten:

614 Gran Theer = 6,14 p. C.
1325 - Theerwasser = 13,25 -
1939 Gran Destillat.

D. Harz- oder Bitumengehalt der Steinkohlen.

Es ist von verschiedenen Naturforschern angenommen worden, dass sich in den Steinkohlen keine harzige Substanz oder kein Bitumen vorfinde. So heisst es in Karsten's lehrreicher Eisenhüttenkunde, Thl. II. S. 282, dass sich Bitumen weder in der Braunkohle noch in der Steinkohle finde, sondern nur ein Product der Destillation sei. S. 315 desselben Theiles des Werkes heisst es: „Das überwiegende Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in den Backkohlen bewirkt, dass die Steinkohle in dem Augenblicke, wo die Zersetzung erfolgt, in einen halbgeschmolzenen Zustand übergeht, so dass die erweichte und zum Theil teigartig gewordene Masse durch die sich entwickelnden Dämpfe und Gasarten in die Höhe getrieben und nach allen Richtungen ausgedehnt, und oft blasenförmig aufgeblähet wird.“ Wenn es nun auch keinem Zweifel unterworfen ist, dass das im Destillate der Stein- und Braunkohlen befindliche, in flüchtigem Oele aufgelöste Schwarzharz eben so gut ein Product als im Destillate der Hölzer ist, so haben mir doch öfter wiederholte Prüfungen gelehrt, dass in mehreren Steinkohlenarten, namentlich in den backenden und sinternden Schwarzkohlen, ziemlich viel Bitumen, ich will es natürliches Steinkohlenharz nennen, enthalten ist, und dass sich auch Spuren von demselben in andern fossilen Kohlenarten vorfinden. Ich habe bereits in meiner Abhandlung über Anthracit, s. dieses Journ. B. IV. S. 414, angeführt, dass ich mich des liquiden Kohlenschwefels (Schwefelalkohols) zur Prüfung der Steinkohlen auf einen Harzgehalt bediene, und es wird hier am rechten Orte sein, das bei dieser Prüfung von mir gebräuchliche einfache Verfahren genauer anzugeben. Um einige Versuche über die Eigenschaften des Steinkohlenharzes anstellen zu können, wählte ich zur Extraction desselben, aus den Oberhohndorfer und Döhlener Pechkohlen, No. 1 und 2 eine grössere Quantität, wie gewöhnlich zu dergleichen Analysen angewendet wird. Es wurden nämlich 1000 Gran von jeder Steinkohlensorte in das feinste Pulver zerrieben, und in einem Glaskolben mit 6000 Gran liquidem Kohlenschwefel *) übergossen und gut gemengt.

*) Ich hatte zum Behuf dieser Untersuchung einige Pfd. Schwefelalkohol von meinem geehrten Freunde, Herrn Prof. Reichard in Döhlen, erhalten. Er war so vollkommen rein, dass er bei der

Hierauf wurden die Kolben mit Blase verschlossen, und in der Temperatur eines mässig geheizten Zimmers 3 Tage lang hingestellt, während welcher Zeit der Inhalt derselben zuweilen aufgeschüttelt wurde. Schon am ersten Tage Abends sahe man den Schwefelalkohol sich dunkel weingelb färben, und ein wenig opalisiren. Letzteres rührte, wie ich später fand, von einem geringen, mit der Lösung gemengten Wassergehalt der Kohle her. Nach Verlauf von 3 Tagen filtrirte ich die dunkel weingelbe Lösung in ein Stöpselglas ab, und süsste das rückständige Steinkohlenpulver noch mit etwas Schwefelalkohol aus. Ich brachte dasselbe von Neuem in den Kolben, und wiederholte dieselbe Extraction mit noch 3000 Gran Schwefelalkohol. Die erhaltene Lösung wurde in dem von mir B. IV. S. 388 dieses Journals beschriebenen Apparate auf einer tarirten Glasschale allmählig eingedampft, wobei ich 8000 Gran des Schwefelalkohols reichlich wieder erhielt.

Aus der Lösung der Steinkohle No. 1 erhielt ich 47,7, und aus jener der Steinkohle No. 2, 40,1 Gran *natürliches Steinkohlenharz;* das ist mithin aus No. 1 gegen 5, und aus No. 2, 4 p. C. Es sei hier noch bemerkt, dass sich, wie ich später bei kleinen Versuchen gefunden habe, der Schwefeläther ebenfalls zu dieser Extraction gebrauchen lässt, und dass bei einer nochmaligen Behandlung des Rückstandes, von der zweiten Extraction noch ein kleiner Antheil von Harz ausgezogen wird.

Eigenschaften des natürlichen Steinkohlenharzes.

Es ist von *schwarzbrauner* Farbe, *undurchsichtig*, nur in dünnen Lamellen *durchscheinend;* nicht ganz so dunkel gefärbt, wie künstlich producirtes Steinkohlenharz; es ist sowohl kalt als erwärmt *geruchlos;* erscheint geschmolzen *glasglänzend*, und von *muschligem Bruch.*

Das spec. Gew. ist ungefähr dem des Wassers gleich. In der Wärme des Sandbades von 70° R. geräth dasselbe *vollkommen in Fluss.*

Auf einem messingenen Löffel über der Spiritusflamme er-

Verdunstung keine Spur einer fremdartigen Substanz zurückliess. Die oben beschriebenen Versuche liess ich, um nicht so viel Schwefelalkohol auf einmal zu verbrauchen, auf einander folgen.

hitzt, *entzündet* es sich und brennt mit russiger Flamme; hinterlässt dabei *keinen Rückstand.*

Im *Schwefelalkohol löst es sich leicht* schon in der Kälte auf. Die Lösung ist bei geringem Harzgehalt lichtbraun und durchsichtig, wird aber bei stärkerem Gehalt schwarzbraun, und zuletzt bei völliger Sättigung dickflüssig syrupartig. In diesem Zustande hatten 10 Gran Schwefelalkohol 19 Gran von dem Steinkohlenharze aufgenommen. Ein mässig erwärmtes Messingschälchen wurde mit dieser Lösung sogleich bei schneller Verdunstung des Lösungsmittels lackirt.

Der *Schwefeläther*, der *absolute Alkohol*, das *Terpenthin-* und *Leinöl* lösen das Harz, letztere beide zuerst durch Beihülfe der Wärme auf.

Durch die Kochung mit Wasser wurde nichts aus dem Harze ausgezogen.

Es besitzt allem diesem zu Folge die Substanz alle Eigenschaften eines Hartharzes, und verdient daher mit Recht den Namen natürliches Steinkohlenharz. Ob dieses Harz in Varietäten in verschiedenen Steinkohlenarten vorkommt, müssen fernere Bearbeitungen der Steinkohlen lehren. Die aus den hier in Rede stehenden Steinkohlen No. 1 und 2 erhaltenen beiden Antheile dieses Harzes, verhielten sich gleich in ihrem äussern Ansehen und ihren chemischen Eigenschaften. Höchst wahrscheinlich verdankt dieses Harz seinen Ursprung den bei der Steinkohlenbildung mit versenkten harzigen Holzarten, und ist nur ein durch den Steinkohlenbildungsprocess umgeändertes Baumharz.

E. Coaksbereitung aus entharzten Steinkohlen.

Es wurden 10 Quent. = 600 Gran der beiden Steinkohlenpulver, welche auf den Filtern nach der Extraction ihres Harzgehaltes zurückgeblieben waren, in zwei Probirtuten mit Deckeln belegt, zur Coaksbereitung zwischen glühende Kohlen eingesetzt. Als Gegenprobe übergab ich demselben Feuer in 2 Probirtuten 600 Gran von den Steinkohlen No. 1 und 2, im rohen Zustande, aber ebenfalls *ganz fein pulverisirt.*

Bei dem Hergange der Verkohlung während einer Feuerung von 1½ Stunden, war nichts besonders Abweichendes bei dem Verhalten der vier Verkohlungsgefässe wahrzunehmen.

Sie liessen unter den Deckeln zuerst Dämpfe durch, welche sich später entzündeten, und sobald dieses Flammen aufhörte, wurde der Process unterbrochen.

Nach der Erkaltung und dem Zerschlagen der Verkohlungsgefässe zeigte sich ihr Kohleninhalt von *sehr verschiedener Beschaffenheit.*

Die Coaks von dem rohen Steinkohlenpulver waren wie oben beschrieben, völlig glänzend, etwas blasigt, aufgeschwollen und in einem Stück zusammenhängend.

Die Coaks von dem entharzten Steinkohlenpulver hingegen, waren ganz schwach gesintert, matt von Ansehen, zwischen den Fingern leicht zerreibbar, stark abfärbend; weder blasig noch aufgeschwollen *).

Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen dass diesem Harzgehalt die erste Erweichung der Pechkohlen bei der Coaksbereitung zuzuschreiben ist. Bei der fortschreitenden Verkohlung wird dieses Harz wieder zersetzt und hinterlässt eine leichte starkglänzende Kohle, welche sich mit der übrigen Coaksmasse innig vermengt. Uebrigens geht bei dem Verkohlungsprocesse ausserdem fortdauernd die Bildung von Schwarzharz und flüchtigem Steinkohlenöl (Theer) vor sich.

F. Versuche über die Zusammensinterung staubiger Erze und Hüttenproducte durch die Steinkohlen Nr. 1 und 2.

Es beschäftigten mich dergleichen Versuche im Kleinen bereits seit dem Jahre 1826, und ich habe derselben in Erdmann's Journ. f. techn. und ök. Chem. B. II. S. 402 u. 515, so wie in meinen Vorträgen über Hüttenkunde mehrmals Erwähnung gethan. Durch die in dem Repertory of patent inventions 1827 bei uns im Jahre 1828 bekannt gewordenen Mittheilungen, dass Jefferies gröblich gepochte Erze und metallhaltige Producte mit Steinkohlenklein sintere und die gesinterten Massen verschmelze, wurde ich um so mehr veranlasst, diese Versuche, namentlich für das sächsische Hüttenwesen berechnet, fortzusetzen. Nachdem ich nun durch mehrere wie-

*) Herr B. C. R. Lampadius hat die Güte gehabt, mir Proben von jeder Coaksorte sowohl als auch von den Steinkohlen Nr. 1 u. 2 und von dem extrahirten Steinkohlenharze zu übersenden, wodurch ich Gelegenheit erhielt, mich von deren Beschaffenheit, die vollkommen den obigen Angaben entspricht, zu überzeugen. Erdmann.

derholte Versuche mit verschiedenen Arten sächsischer Schwarzkohlen zu der Ueberzeugung gekommen war, dass nur die besten Backkohlen sich zu der in Rede stehenden Bindung der Erze eignen, so erbat ich mir, wie oben gesagt, dergleichen Steinkohlen von den Vorstehern der Steinkohlenwerke und unternahm mit diesen, bereits oben unter Nr. 1 und 2 bezeichneten, in dem letztverflossenen Halbjahr mehrere genauere Versuche mit kleinern und grössern Partien der Gemenge. Um Weitläufigkeit zu vermeiden, werde ich hier nur das Verfahren bei diesen Versuchen angeben, und, mit Weglassung aller Wiederholungen, die durch die Versuche erlangten Hauptresultate mittheilen.

Ich hatte bei der Anstellung derselben vorzüglich mein Augenmerk auf die *Zinnerze*, welche als feine Schliche über Schachtöfen nur mühsam zu verschmelzen sind, gerichtet; jedoch nahm ich auch auf dürre staubartige Silbererze, so wie auf Flugstaub mit Rücksicht. Den Zinnstein zu den neuern Versuchen erhielt ich vermöge meines Gesuchs durch hohe Verordnung des *königlichen Oberbergamtes* zu Freiberg von Altenberg, und das Dürrerz, so wie den Flugstaub durch das *königliche Oberhüttenamt* von der Halsbrückner Schmelzhütte.

Der *Zinnstein* war gehörig durch Röst- und Wascharbeiten zu ganz feinem lichtbraunem Schlich aufbereitet und ein Maass*), welches 100 Gewichtstheile Wasser fasste, nahm 290 Theile Zinnstein auf.

Das *Dürrerz* war ein silberarmes, gepochtes, quarzigschwerspäthiges von der Grube Churprinz Friedrich August. Das obige Maass wog 210.

Der *Flugstaub* von grauschwarzer Farbe war aus der Gestübekammer eines Bleiofens, und theils staubig, theils etwas gesintert. Zerrieben und gröblich durchgesiebt, wog ein Maass 110. Das gröbliche Pulver der Steinkohlen Nr. 1 wog im Vergleich mit 100 Wasser 81 und das der Steinkohlen Nr. 2, 83.

Die *Sinterungsversuche im Kleinen* wurden in Probirtuten mit 10 Quentchen der Erze und des Flugstaubes angestellt. Ich vermengte diese Substanzen mit Steinkohlenklein in abweichen-

*) Ich bemerke dieses Gewicht eines Maasses für diejenigen, welche im Grössern die zu vermengenden Substanzen statt zu verwiegen, vermessen wollen.

den gewogenen Verhältnissen, und liess sie in den bedeckten Probirtuten bei mässigem Feuer verkohlen und sintern. Nach beendigtem Versuch wurden die Probirtuten zerschlagen und ihr Inhalt wurde gewogen und nach dem äussern Verhalten beurtheilt.

Die *grössern Versuche* mit 2 bis 3 Pfund der Erze und des Flugstaubes wurden in einer cylindrischen Büchse von Schmiedeeisen 16 Zoll hoch und 7 Zoll weit, betrieben. Der Deckel dieses Verkohlungsgefässes ist tubulirt. Durch den Tubus entweichen die flüchtigen Stoffe bei der Verkohlung, anfänglich rauchend, und später flammend.

Die kleinern Versuche liess ich vorangehen, um vermöge deren Ausfall, wenn sich derselbe günstig zeigte, einen grössern Versuch, durch welchen man grössere Massen zur Beurtheilung erhielt, folgen zu lassen.

Ich fing mit dem Zuschlage von 10 Gewichtstheilen Steinkohlenklein auf 100 Theile der zu sinternden Substanz an, und stieg von 10 zu 10 bis zu gleichen Theilen der Steinkohle und des Erzes oder Flugstaubes, welches letztere Verhältniss ungefähr die Quantität Coaks, die zu der Verschmelzung der in die gebildeten Coaks eingesinterten Substanz nöthig sein würde, ist. So würden z. B. 100 Centn. Zinnstein mit 100 Centn. Steinkohle Nr. 1 verkohlt 161 Centn. zinnsteinhaltige Coaks mit 57 Centn. Kohlenstoffgehalt geben.

Resultate der Versuche im Kleinen.

a) Bei 10 p. C. Steinkohlenzuschlag *) zeigte sich bei keinem der Erze, eben so wenig bei dem Flugstaub Sinterung.

b) Bei 20 p. C. Zuschlag war bei dem Zinnstein eine schwache Sinterung wahrnehmbar; das Dürrerz und der Flugstaub blieben noch pulvericht.

c) Bei 30 p. C. Steinkohlenzuschlag war der Zinnstein bis zum Klümprigen gesintert; das Dürrerz zeigte einige, der Flugstaub noch keine Sinterung.

d) Bei 40 p. C. zeigte sich noch ziemlich dasselbe Verhältniss; jedoch fing auch der Flugstaub zu sintern an.

e) Bei 50 p. C. Steinkohlen erschien der Zinnstein schon

*) Die Steinkohlen Nr. 1 u. 2 verhielten sich bei diesen Sinterungsversuchen gleich.

theils in festen Stücken, theils in gesinterten Kernen; nicht ganz so gesintert das Dürrerz und der Flugstaub in erbsen- und linsengrossen Körnen, zum Theil noch als lockeres Pulver.

f) Bei 60 p. C. Steinkohlen war die Partie des Zinnstücks, welche die äussere Peripherie der verkohlten Masse bildete, schon fest zusammenhängend, und die des Kernes noch in kleinern Stücken; das Dürrerz zeigte sich theilweise in Brocken, theilweise als grobes Pulver. Das Fluggestübe verhielt sich dem Dürrerz ähnlich, jedoch waren die Stückchen leichter zerreibbar.

g) Bei 70 p. C. Steinkohlenzuschlag waren alle Substanzen völlig gesintert; nur mit dem Unterschiede, dass der Zinnstein fest; das Dürrerz mässig und der Flugstaub geringe zusammenhing.

h) bis k) Bei 80 bis 100 p. C. Steinkohlenzuschlag kamen zwar sämmtliche Beschickungen in einem zusammenhängenden Stück aus den Probirtuten; allein nur der Zinnstein war völlig hart und fest, härter noch wie gewöhnliche Coaks; dem ziemlich nahe kommend verhielt sich das Dürrerz; die gesinterte Masse des Flugstaubes hingegen liess sich noch mit den Fingern zerdrücken.

Resultate der Versuche im Grössern.

a) 3 Pfund Zinnstein und 3 Pfund Steinkohlenklein Nr. 1 gaben 4 Pfund 24 Loth festgesinterte Masse, grau, ziemlich dicht ohne Blasenräume, ziemlich schwer zerschlagbar. Der Kern war etwas weicher. Bei der Verkohlung hatte sich am Deckel des Verkohlungsgefässes etwas arsenigte Säure angelegt; auch roch die Flamme ein wenig arsenikalisch, woraus sich ergiebt, *dass der Zinnstein durch diese Behandlung noch mehr gereinigt werden kann.*

b) 3 Pfund Zinnstein und 3 Pfund Steinkohlenklein Nr. 2 gaben 4 Pfund 30 Loth ebenfalls festgesinterte Masse. Alles übrige war wie bei Versuch a.

c) 3 Pfund Zinnstein und 1 Pfund Steinkohlenklein waren noch leidlich gesintert, doch weniger fest als a.

d) 3 Pfund Dürrerz und 3 Pfund Steinkohlenklein Nr. 2 waren recht gut gesintert, jedoch weniger fest als bei Versuch a.

e) 1 Pfund Flugstaub und 1 Pfund Steinkohlenklein Nr. 2

gab nur theilweise eine ziemlich feste Masse von noch ganz mattem Ansehen und leicht zerreiblich. Bei der Verkohlung wurde ein schwacher, arsenikalischer und schweflichter Geruch wahrgenommen; jedoch gab es keinen Anflug.

Es ergiebt sich nun aus vorstehenden Daten: dass staubige Erze und Hüttenproducte, um völlig zum Sintern gebracht zu werden, ungefähr eben so viel Steinkohle als im Zustande der Coaks zu ihrer Verschmelzung nöthig sein würden, bedürfen, und dass diese Sinterung um so besser erfolgt, je specifisch schwerer die zu sinternden Pulver sind, oder was dasselbe ist, je weniger Raum sie, mit der Steinkohle gemengt, einnehmen. Mässige Zusammensinterungen, welche den Erzen und dem Fluggestübe nur das ganz staubartige benehmen, erfordern 20 bis 40 p. C. gutbackender Steinkohlenarten.

(Als Zugabe zu diesen Versuchen führe ich noch an, dass, um 100 Gewichtstheile Zinnstein durch *Steinkohlentheer* zum Sintern zu bringen, 10 Theile des letztern nöthig sind. 100 Th. Dürrerz erfordern 12, und 100 Theile Flugstaub 15 p. C. dieses Theers. Man erwärmt die pulverigten Substanzen in einer eisernen Pfanne oder auf einer Eisenplatte, und rührt das Theer darunter, erhält die Masse einige Stunden über gelindem Feuer, und findet sie nach dem Erkalten in festen Stücken. Der Zinnstein ist auf diese Weise auch in ein vortreffliches Reductionsmittel eingehüllt).

G. Ueber die Ausführung der vorstehenden Sinterungsmethoden im Grossen.

Wenn nun, wie ich hoffen darf, die Resultate vorstehender Versuche Veranlassung zu weitern Versuchen im Grössern auf den Hüttenwerken selbst geben sollten, so würde meiner unmaassgeblichen Ansicht nach, dabei folgendermaasen zu verfahren sein:

1) Kommt es darauf an, die staubigen Substanzen einigermaasen gegen das Verblasen zu schützen, so wird es hinreichen, sie mit 20 bis 40 p. C. Lösche von Backkohlen zu mengen und sie mit andern Beschickungstheilen auf die Gicht der Schachtöfen zu geben. Das Gemenge wird dann während des Niedergehens, und ehe es in der Formgegend anlangt, einigermaasen sintern.

2) Eine schon bessere Sinterung wird man erlangen, wenn man Erze oder Fluggestübe mit 40 bis 70 p. C. Steinkohlenklein in glühend gemachten Backöfen oder auch in Röstöfen, zum Schluss der Röstung noch ein Mal stärker erhitzt, zum Sintern bringt.

3) Die beste Sinterung wird mit gleichen Gewichtstheilen Steinkohlenklein und staubiger Substanz, mit Berücksichtigung der Benutzung der flüchtigen Flammenstoffe der Steinkohlen vielleicht folgendermaassen vorzunehmen sein:

Man verbinde einen Verkohlungsgefässofen, z. B. einen Gasretortenofen oder einen aus eisernen Platten zusammengesetzten Kastenofen mit einen Flammenröstofen, z. B. mit dem Zinnerzröstofen, sintere in dem ersten das Erz mit dem Steinkohlenklein, und entzünde dabei die sich entwickelnden Gas- und Theerdämpfe in dem anstossenden Röstofen. Eine solche Vorrichtung ist vermöge des verschiedenen Locals mancher Modificationen fähig. Es sei z. B. ein Gasretortenofen mit 3 Retorten hinten an der schmalen Seite eines Flammröstofens angelegt, so lasse man aus den verschlossenen Enden der Retorten Rohre zur Ableitung der flüchtigen Brennstoffe in ein horizontalliegendes Hauptrohr münden. Dieses kann mit einem Hahne versehen werden, um nöthigen Falls angesammelte Flüssigkeiten abzulassen. Dieses Hauptrohr muss der Länge nach in der Mauer des Röstofens dicht am Feuerheerde eingelegt werden. Aus diesem Hauptrohre mögen nun 6 bis 8, ungefähr 1/4 Zoll weite eiserne Röhren in den Feuerheerd münden. Durch diese treten Gas und Theer aus und können, so wie die Verkohlung vorschreitet, leicht entzündet werden. Da man bereits mit Steinkohlengas allein Werkblei abgetrieben hat (s. Erdmann's Journ. f. ök. u. t. Chemie, B. V. S. 206), so wird man um so mehr mit dem, mit den *Theerdämpfen* noch vermengten Gase rösten können. Die Stärke und Länge der Flamme wird, da es hier wie bei der Gasbeleuchtung auf rauchfreies Verbrennen ankommt, weit bedeutender als bei dem blossen Gase erscheinen. Man wird sich bei einem solchen Rösten alsdann nach der Zeit, in welcher die Steinkohlenflamme erscheint, richten müssen, kann übrigens in demselben Röstofen vor oder nach und auch während der Erscheinung der ent-

zündlichen Verkohlungsproducte, mit dem gewöhnlich gangbaren Brennmaterial rösten.

So, meine ich, kann man in dem Retortenofen sintern, in dem Röstofen daneben rösten, und die gesinterten Massen in Schachtöfen verschmelzen.

Wenn nun ein gegebenes Quantum von Steinkohlen in Retorten soll vercoakt werden, so gehört dazu zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ des Einsatzes Unterzündkohle. Da aber gute Schwarzkohlen ungefähr $\frac{1}{3}$ ihrer Heizkraft durch die entweichenden flüchtigen Brennstoffe verlieren, so wird auf die vorgeschlagene Weise, durch deren Benutzung zum Rösten, das Unterzündbrennmaterial wieder erspart. Uebrigens können auch zum Unterzünden schlechtere Steinkohlen oder Braunkohlen, auch Torf gebraucht werden.

4) Ob man das Gemenge aus gleichen Theilen Erzen und Steinkohlenklein noch in Meilern, nach der zu St. Etienne gebräuchlichen Weise (s. Erdmann's Journ. f. t. u. ök. Chem. B. I. S. 209) verkohlen könne, lasse ich dahin gestellt sein.

Ueberhaupt bleibt es nun rationellen Hüttenleuten überlassen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, und dabei immer zu berücksichtigen, wie viel sie in den gesinterten Massen Kohlenstoff auf die Gicht geben, um hernach zu bestimmen, wie viel noch z. B. bei Ausübung der Methoden a und b Kohlen oder Coaks den gesinterten Massen zuzugeben sind. Dass man bei jeder dieser Methoden der Sinterung auch desoxydirend auf die Metalloxydate der zu sinternden Erze und Hüttenproducte einwirkt, und sie dadurch, einen Theil der Reductionskohle im Schachtofen ersparend, gut vorbereitet, ist einleuchtend.

II.

Chemische Untersuchung eines Mineralwassers von der Insel Elba,

unternommen durch

W. A. Lampadius,

nebst einigen geognostischen Bemerkungen über diese Insel,

von

A. Krantz.

Die Veranlassung zu der nachfolgenden chemischen Prüfung dieses Wassers gab mir Herr August Krantz aus

Schlesien, welcher sich mit dem besten Erfolge dem Studio der Naturwissenschaften widmete, im Jahr 1835, vorzüglich in naturhistorischer Hinsicht, einen Theil Italiens bereiste, sich längere Zeit auf der Insel Elba aufhielt, und daselbst das zu der Untersuchung verwendete Wasser selbst an der Quelle schöpfte. Ich erhielt eine wohlversiegelte Flasche dieses Mineralwassers, mit folgender Notiz: „Beifolgendes Mineralwasser, welches bei den Bewohnern Elba's, und des zunächst gelegenen Festlandes Toscana's, einen ausgebreiteten Ruf erlangt hat, in Florenz, Livorno u. s. w. in medicinischer Hinsicht häufig mit Vortheil angewendet wird, entquillt an 2 dicht beisammen liegenden Puncten der berühmten, steinbruchartig betriebenen Eisenmine Elba's, in seiner untersten Abtheilung, etwa 250 Fuss über dem nahe gelegenen Meeresspiegel. Die Menge Wasser, welche geliefert wird, ist nicht sehr beträchtlich, dürfte jedoch nicht unter $\frac{1}{2}$ Cubikfuss pro Minute anzunehmen sein. Es bleibt sich dieses Quantum stets gleich, vermindert sich in der heissen Jahreszeit eben so wenig, als es sich in der kältern (nassen) verstärkt. Die Temperatur des Wassers ist im Sommer und Winter ebenfalls gleich, nämlich 15° R. *). In chemischer Beziehung ist es noch ganz unbekannt, und mehrseitig hörte ich den Wunsch aussprechen, die Bestandtheile dieses Wassers näher kennen zu lernen."

Um nun der Untersuchung des Mineralwassers von Elba, ausser dem chemischen und medicinischen, noch ein geognostisches Interesse abzugewinnen, ersuchte ich Herrn Krantz, mir über die geognostischen Verhältnisse der Umgebung der Quelle, welche das Wasser liefert, einige Data mitzutheilen, und er war so gefällig, mir folgende, sicher jedem Naturforscher willkommene, durch eigene Untersuchungen gesammelte Erfahrungen schriftlich einzureichen.

„Die östliche Begrenzung Elba's, in ihrer ganzen Ausdehnung, vom Capo di Pero bis Capo Colamita, einer Länge von 12 toscanischen Meilen (à 845 Toisen) besteht ununterbrochen aus dem geologisch-ältesten, der die ganze Insel zu-

*) Beide letztgenannte Erscheinungen lassen wohl mit Recht schliessen, dass das Wasser einer bedeutenden Tiefe, in welcher es bis über 15° erwärmt wird, entsteigt. L.

sammensetzenden Gebirgsglieder, und zwar aus *Glimmerschiefer*. Hier ist es, wo wir die beispiellos grossartigen Niederlagen von *Eisenerzen* auftreten sehen, aus denen die Menschheit seit Jahrtausenden Vortheile zog, und die, ohne Uebertreibung, noch Millionen von Jahren ausreichen würden, wenn, wie bisher, dieser Schatz mässig benutzt wird.

Gleich mächtig breiten an 4 Orten die dem Erdinnern entquollenen Massen sich aus, wie am Rio Albano, Marina di Rio, Terra nera und Capo Calamita. Obgleich mit gleicher Verschwendung die Natur an jedem dieser Orte ihre Reichthümer absetzte, so fand der Mensch an einem derselben hinlängliches Material, seinen Bedürfnissen an Eisen genug zu thun; denn nur die Niederlage an der Marina di Rio wurde und wird bebaut; an den 3 andern Puncten unterhält man Wachen, damit Schiffe sich nicht unbefugt mit den grossen und kleinen Geröllen von *Eisenglanz* befrachten, welche ohne Beimengung anderer Mineralien die Küsten Elba's auf eine weite Erstreckung bedecken.

Die Eisengrube zunächst der Marina di Rio liefert ein interessantes geognostisches Bild durch eine Menge Profile, welche durch Menschenhände blosgelegt wurden, in einer etagenmässigen Abbauungsart vom Niveau des Meeres, bis zum höchstgelegenen Puncte, 500 Fuss betragend.

Man sieht hier an allen Orten das Eisenmineral so vorwaltend, dass diesem der Glimmerschiefer untergeordnet zu sein scheint. Von den verschiedenen Erzen, welche hier vorkommen, unterscheiden sich: *Eisenglanz*, *Brauneisenstein* und *Eisenocker* in mehreren Nüancen. Ersterwähnter ist der vorwaltendste, und ist entweder dicht mit herrlichen Krystallisationen geziert, oder ungleich seltener blätterig glimmerartig. In solchen Partien finden sich zerstreut in geregelten Krystallformen: *Schwefelkiese*, in ziemlich bedeutender Anzahl, hin und wieder auch kleine Ausscheidungen eines reinen *Schwefels* von körnigem Gefüge und lockerem Zusammenhange. Der Brauneisenstein (Cerro genannt) zeigt sich nur in den obern Abtheilungen stets als Hangendes vom Eisenglanz. Seine Uebergänge in die zunächst folgenden Glieder, wie in seine Grundlage, liefern hinlänglich deutliche Beweise, dass *seinem Entstehen eine*

Umwandlung aus Eisenglanz zum Grunde liegen musste. Noch ungestörte primäre Theile zeigen sich häufig in seinem Innern wie auf seiner Oberfläche. Die geregelten Pseudokrystallformen des Eisenglanzes, und hier und da des Schwefelkieses; — aus diesen seinen unzerstörten Einschlüssen (zunächst von Afterkrystallpartien) dürfte das hohe spec. Gewicht von 3,9226, so wie ein erhöheter Härtegrad hervorgehen.

Auf dieses Glied zunächst folgen *Bolus* und *Ockerarten*, theils als neuere Erzeugnisse, zum Theil aber auch mit deutlichen Spuren feuriger Einwirkungen.

Sie werden keiner besondern technischen Benutzung gewürdigt, und nur ein *rother ockeriger Eisenstein*, unter dem Namen Sanguinaccio bekannt, der damit vorkommt, wird auf einigen Hütten Toscana's verschmolzen.

Diese Glieder, welche an den verschiedenen Orten die genannte Formation zusammensetzen, leiden im Allgemeinen an Wassermangel, und man kennt nur einen Punct in der Umgebung der Eisengrube als wirkliche Quelle, und zwar in der Hälfte ihrer Höhenausdehnung. Sie kann als keine Ausmündung eines horizontal weiter hergeleiteten Canals angesehen werden, indem das Gebirge einem isolirten Kegel ähnelt. Es ist diejenige, welche das in Rede stehende *Mineralwasser* liefert. Das Vordringen desselben aus *Glimmerschiefer* ist zunächst an solchen Puncten, wo *Eisenglanz*, *Brauneisenstein* und *Ocker* vereint vorkommen, und es ist nicht verkennbar, dass diese Fossilien einen Einfluss auf des Wassers Bestandtheile ausüben müssen.“

Von welcher Art nun dieser Einfluss sein könnte, wird sich zum Theil aus nachstehender Untersuchung des Elbaer Mineralwassers ergeben.

1) Aeusseres Verhalten desselben.

Das Wasser zeigte sich, bei der Eröffnung der starken, wohl verschlossenen, etwa 2 Pfd. enthaltenden Flasche, *geruchlos*. Es war völlig *klar* und ohne Sediment oder Flocken. Der Geschmack desselben war schwach *säuerlich* und etwas *herbe*. Das spec. Gew. fand sich bei 10° R. 1,0032.

2) Verhalten des Wassers gegen Reagentien.

a) *Lackmustinctur* und *Kohlaufguss* wurden *sehr stark geröthet.*

b) Die rothe Farbe dieser Flüssigkeiten verschwand bei längerem Sieden *nicht wieder.*

c) *Barytwasser* gab sogleich eine *sehr starke Trübung.* Von dem sich dadurch absetzenden weissen Präcipitate wurde *höchst wenig* in Essigsäure wieder aufgelöst.

d) *Salpetersaurer Baryt* brachte ebenfalls eine starke Trübung hervor;

e) eben so das *essigsaure* und *salpetersaure Bleioxyd.*

f) *Wismuthweiss* und *Blattsilber* hielten sich *unverändert* in dem Wasser.

g) Mit 1000 Theilen heissem destillirtem Wasser verdünnt, gab die *salpetersaure Silberoxydlösung* sogleich eine schwache *weisse* Trübung in dem Gemische. Das so getrübte Wasser färbt sich im Tageslichte zuerst bläulich, dann *schwarz.*

h) Das *salpetersaure Quecksilberoxydul* erregte einen starken *weissen;* und das salpetersaure Quecksilberoxyd einen *gelblichen* Niederschlag.

i) Das *basisch kohlensaure Natron* eingetröpfelt, erregte bei den ersten Tropfen eine schwache Effervescenz und keine Trübung. Später zeigte sich ein bleibender *weisser*, ein wenig in das *Gelbliche* schielender, *ziemlich reichlicher* Niederschlag.

k) Das *Aetzammoniak* erregte ein dergleichen *blassgelblich weissen* Präcipitat in Flocken.

l) *Kaliätzlauge* verhielt sich ebenso. Als dieselbe im Uebermaass hinzugesetzt wurde, *löste* sich ein bedeutender Antheil *des Niederschlages wieder auf*, und der nicht aufgelöste geringere Antheil war *gelblich flockig.* Die von demselben *abfiltrirte* Aetzkalisolution gab mit *Salmiaklösung* eine *weisse Trübung.*

m) *Neutrales kohlensaures Natron* zeigte dieselben Erscheinungen wie basisches (i). Es wurde im Uebermaass hinzugefügt und wieder abfiltrirt. Bei der Kochung des Filtrats erschien eine *sehr schwache weisse* Trübung.

n) *Kleesaures Ammoniak* liess das Wasser anfänglich klar, und erst nach mehreren Stunden hatte sich *eine Spur eines weissen Niederschlages* abgesetzt. Als bei einem zweiten Ver-

suche die freie Säure des Wassers durch einige Tropfen Ammoniak abgestumpft war, zeigte sich der jedoch schwache Niederschlag noch 9 Minuten.

o) Die Lösung des *eisenblausauren Kalis* gab sogleich eine, jedoch *durchsichtig bleibende*, völlige *Blaufärbung* des Wassers zu erkennen; am andern Tage hatte sich ein wenig Berlinerblau abgesetzt.

p) *Gallusaufguss* wurde *schwarzbraun*, und liess später ein *schwarzes* Präcipitat fallen.

q) *Alkohol* liess das Wasser anfänglich klar, und erst nach mehreren Stunden erschien eine Spur von Trübung.

Die vorstehenden Prüfungen gaben zu erkennen: 1) *freie*, durch Sieden nicht zu verflüchtigende *Säure*, vermöge der Versuche a. b. i.; 2) *Schwefelsäure*, vermöge der Versuche c. d. e. h.; 3) Spur von Hydrochlorsäure, siehe g.; 4) *Thonerde*, vermöge des Vers. l; 5) Spur von *Talkerde*, s. Vers. n; 6) Spur von *Kalkerde*, s. Vers. n. und r; 7) *Eisenoxyd*, s. Vers. o. p. Die durch diese Versuche aufgefundenen drei Erden müssten sich in dem Elbaer Mineralwasser, nebst dem *Eisenoxyd*, in einem Uebermaass von Schwefelsäure aufgelöst finden.

3) Fernere Untersuchung des Wassers durch Eindampfung und Prüfung der dadurch erhaltenen Salzmasse.

Es wurden zu dieser Eindampfung 10 Unzen 3 Drachmen 20 Gran = 5000 Gran des Wassers verwendet. Die Abdampfung im Sandbade, bei einer Temperatur von 60 — 70° R., erfolgte zuerst in einer grössern und dann kleinern gläsernen Abdampfschale. Es blieb bei dieser Eindampfung das Wasser *völlig* klar. Seine das *Lackmus röthende Eigenschaft*, und der *säuerlich herbe Geschmack nahmen*, so wie sich das Wasser einengte, *zu*. Bis ungefähr auf $\frac{1}{10}$ eingedampft, schmeckte dasselbe wie eine schwache *Alaunlauge*. Als sich die Menge des Wassers bis auf 215 Gran vermindert hatte, erschienen kleine Salzblättchen, die ich dem Ansehen nach irriger Weise für Boraxsäure hielt. Ich stellte das Liquidum nun in die Kälte, und sahe ausser den Blättchen noch einige sehr kleine körnige Krystalle in der Salzlauge anschiessen. Da es mir daran lag, das Gewicht der wasserfreien Salzmasse in 5000 Gran des

Elbaer Mineralwassers zu erfahren, so konnte ich die verschiedenen Krystalle keiner vorläufigen Prüfung unterwerfen, sondern dampfte das Liquidum mit seinen Krystallen bis zur völligen Entwässerung, auf der Abdampfschale über der Spiritusflamme ein. Völlig trocken erschien die Salzmasse in der Mitte der Abdampfschale gelblich, und umgeben von einem dünnen weissen Salzrande. Das Gewicht der Salzmasse betrug 17,6 Gran, welches mithin auf 1000 Gran des Wassers 3,51 Gr., und auf 1 Pfund Nürnberger Medicinalgewicht 27,3 Gr. wasserfreie Salze beträgt.

Mit der 17,6 Gran erhaltenen Salzmasse konnten nur noch folgende qualitatitive Versuche angestellt werden, als 1) auf die oben vermuthete *Boraxsäure.* Sie gab mit Alkohol behandelt *keine Spur* derselben zu erkennen. 2) *Auf Alkalien.* 5 Gran der von dem Aufreiben mit Alkohol zurückgebliebenen Salze wurden auf einem Uhrgläschen mit Aetzkalk zusammengerieben; aber weder durch den Geruch, noch durch einen mit Essigsäure benetzten Stab wurde Ammoniak wahrgenommen. Der grössere Rest des Salzes wurde in kaltem Wasser gelöst. Es blieb dabei ein geringer Antheil von *Gips* zurück. Die Lösung selbst fällte ich mit starkem Barytwasser, bis zur anfangenden Bräunung des Curcumapapieres, wonach ein wenig überschüssige Barytlösung sich vorhanden zeigte. Ich filtrirte die Flüssigkeit von dem reichlichen Niederschlage ab, und fällte die überflüssige Baryterde völlig durch eingeleitetes kohlensaures Gas; aber dennoch *behielt* die abfiltrirte Flüssigkeit *die Fähigkeit Curcuma zu bräunen*, bei; verrieth mithin irgend eins oder mehrere *Alkalien.* Eingedampft und erkaltet kam aus derselben kein Lithion zum Vorschein; aber Weinsteinsäure im Uebermaass gab einen geringen Niederschlag von saurem *weinsteinsaurem Kali.* Die darüber stehende saure Lösung wurde eingedampft, und im Platintiegel verbrannt. Die Lauge der kohligen Masse bräunte noch das Curcumapapier. Mit Salzsäure gesättigt und bis auf etwa 15 Gran eingedampft, gab sie mit hydrochlorsaurer Platinlösung durchaus kein gelbes Präcipitat. Ich war daher berechtigt, auch eine kleine Quantität *Natron* als basischen Bastandtheil des Wassers anzunehmen.

4) Versuch auf saure schwefelsaure Thonerde in dem Wasser.

Obgleich mir die vorstehenden Versuche mit ziemlicher Gewissheit als Hauptbestandtheil des Elbaer Wassers *saure schwefelsaure Thonerde* angedeutet hatten, so wollte ich mich doch durch einen Versuch auf Alaunbildung hiervon mit völliger Sicherheit überzeugen. Ich dampfte daher 6 Unzen des Wassers bis auf $1^1/_2$ Unze ein, setzte nun einige Tropfen Aetzammoniak hinzu. Es fielen dabei, obgleich die Flüssigkeit Lackmus noch röthete, einige gelbliche Eisenoxydhydratflocken nieder. Die geklärte Lösung gab darauf nach gehöriger Eindampfung 15,2 Gran recht deutlich erkennbare, wasserhelle, klare *Alaunkrystalle.* In Vergleichung mit den vorhergehenden Versuchen ist also mit Gewissheit anzunehmen: dass das Mineralwasser von Elba *saure schwefelsaure Thonerde* vorwaltend, nebst etwas *Kali-* und *Natronalaun*, enthalte, welchen geringe Mengen von schwefelsaurem Kalk, Talk und Eisenoxyd untergeordnet sind.

5) Gasgehalt des Wassers.

Dieser wurde sogleich nach Eröffnung der Flasche mit 5 Par. C. Z., auf die von mir mehrmals beschriebene Weise bestimmt.

Es wurden erhalten 1,5 C. Z. Gas, gemischt aus:

Kohlensaurem Gas	0,61
Stickgas	0,79
Sauerstoffgas	0,10
	1,50.

Was mich bei diesem Gasgehalte des Wassers am meisten befremdete, war der, obgleich geringe Gehalt an kohlensaurem Gase, welcher durchaus nicht zu bezweifeln stand. Da das Wasser freie Schwefelsäure enthielt, vermuthete ich denselben nicht zu finden. Es muss daher bei einem hohen Grade der Verdünnung der Schwefelsäure im Wasser die Kohlensäure zugleich zurückgehalten werden können. Der reichere Gehalt des Wassers an Stickgas ist bekanntlich nichts Seltenes, und dürfte in unterirdischen Oxydationsprocessen, durch welche auch das Eisen des Wassers auf die Stufe des Oxyds versetzt wurde, zu suchen sein.

6) Resultate aller vorstehenden Untersuchungen.

Das Elbaer Mineralwasser enthält:

vorwaltend: *saure schwefelsaure Thonerde;* sodann: *Kali* und *Natronalaun;* Spuren von *schwefelsaurer Talk-* und *Kalkerde;* so wie Spuren von *schwefelsaurem Eisenoxyd,* wenig *freie Kohlensäure,* und eine Spur von *Hydrochlorsäure,* die vielleicht mit Natron oder Kalk (welches wegen der nicht zureichenden Menge Wassers eben so wenig, als das Gewicht der einzelnen Bestandtheile bestimmt werden konnte) in dem Wasser verbunden ist.

Es liegt nun den italienischen Chemikern und Aerzten ob, nach dieser durchgeführten Vorarbeit die quantitativen Verhältnisse dieses, als Mineralwasser betrachtet, ganz eigenthümlichen Wassers, näher zu bestimmen, und die Fälle besonders zu bezeichnen, auf welche Weise und in welchen Krankheitszuständen dasselbe sich vorzüglich wirksam zeigt, wonach denn auch ein solches Mineralwasser leicht künstlich zu bereiten sein würde.

Werfen wir noch schliesslich einen Rückblick auf die Art und Weise, wie sich das Mineralwasser von Elba bildet, so ergiebt sich dabei Folgendes:

Das die beiden dicht neben einander entspringenden Quellen bildende, in den Gebirgsklüften niedergehende Wasser (wahrscheinlich ursprünglich atmosphärisches) muss, da die Temperatur der Quellen constant 15° R. beträgt, in eine bedeutende Tiefe, in welcher es wenigstens 15° Wärme des Gesteins antrifft, niedergehen. Wenn dasselbe nun auch zuerst ungefähr in der Hälfte der Höhe der Gebirgsmassen Elba's = 250 F. über dem Meeresspiegel wieder zu Tage kommt, so hat es einen langen Weg auf den Klüften der verschiedenen Gebirgsmassen zurückzulegen, auf welchen es sich, obendrein langsam durchsinternd, mit den verschiedenen Bestandtheilen anschwängern kann. Der Hauptursprung der letztern mögen wohl verwitternde Schwefelkiese sein, welche zuerst schwefelsaures Eisenoxydul, und bei fortschreitender Oxydation saures schwefelsaures Eisenoxyd geben. Bei dem fernern Durchsintern durch das Glimmerschiefergebirge treten aus dem Glimmer Thonerde, Talkerde, Kali und Natron an die Schwefelsäure, und es setzt sich der grössere Antheil des Eisenoxyds aus dem Wasser ab. Da sich auch

etwas Kalkerde, und mehr Kohlensäure, als die Atmosphärwässer enthalten, in dem Mineralwasser finden, so muss wohl das säuerliche Wasser auf seinem Wege auch Spuren von kohlensaurem Kalk antreffen, wodurch dasselbe einen Gehalt an schwefelsaurem Kalk, und durch den Druck unterstützt, die aus dem Kalk frei gewordene Kohlensäure aufnimmt. Der Gehalt an einer geringen Menge hydrochlorsaurer Verbindung darf uns nicht befremden, da ein solcher ohnediess bei der Auslaugung der meisten erdigen Fossilien angetroffen wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Verhalten des Kaliumeisencyanids zu Eisen,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Hängt man ein Stück Eisen, z. B. einen Nagel, in die mässig verdünnte Auflösung jenes Salzes, so bekleiden sich bald einige, besonders die rauhen und hammerschlägigen Stellen mit blauen Flocken, welche in kurzer Zeit *haar-* und *fadenförmig* zum Flüssigkeitsniveau hinaufwachsen, sich an demselben vertheilen und dunkelblau färben. Diese Gestaltung hat etwas sehr Auffallendes; sie zeigt sich am besten, wenn man eine Schraube anwendet. Die überstehende Flüssigkeit wird endlich gelb. Kaliumeisencyanürauflösung erleidet, wie sich erwarten lässt, keine Veränderung; enthält sie nur etwas Cyanid, so schiessen an dem Eisen allmählig blaue Flocken hervor. An der Schraube sind es die Hervorragungen, welche die Zerlegung zunächst beginnen, und späterhin zeigte sich, dass die rauhen und metallischen Stellen die wirksamsten sind. Die merkwürdige fadenförmige Bildung von Cyaneisen entsteht auch, wenn der Versuch in umgestürzten, vollgefüllten Gläsern geschieht. Im Contact mit Kupfer, Zink, Zinn, Quecksilber zeigte sich die Kaliumeisencyanidauflösung auf diese und folgende Weise indifferent. Wurde letztere mit einem eisernen Nagel bis zum Sieden erhitzt, darauf ein Weilchen gekocht, so entstand erst ein bläulich grüner, dann grüner, endlich nur grünlicher Niederschlag, während die Flüssigkeit weingelb wurde; jener bläute sich an der Luft. Eine über Eisenfeilicht längere Zeit gekochte Auflösung des Kaliumeisencyanids, liess endlich ein bläulich weissgraues Pulver fallen, nachdem zuvor des Niederschlags Farbe erst wie oben, dann bläulichgrau, dann grau gewesen war.

Längere Zeit der Luft ausgesetzt wurden die feuchten Niederschläge dunkelblau. Die Flüssigkeit war fast farbenlos geworden, und verhielt sich wie Kaliumeisencyanür; in einer nicht ganz gefüllten und verkorkten Flasche längere Zeit gestanden, wurde sie gelblich, wie die Auflösung des gewöhnlichen Kaliumeisencyanürs, und schied allmählig ein wenig Eisenoxydhydrat aus; sie verhielt sich gegen die Reactionspapiere sehr deutlich alkalisch. Das angewandte Kaliumeisencyanid war vollkommen neutral. Die alkalische Reaction war in der Wärme zum Theil flüchtig. Das mittelst Kochen des Cyanids mit Eisenfeilicht bereitete Cyanür reagirte gleichfalls alkalisch, nach dem Trocknen des Papiers jedoch weniger verschwindend. Bei der Einwirkung des Eisens auf das Kaliumeisencyanid (auf 2 M. G.) bildet ein Theil des Cyans mit dem Eisen des Cyanids und dem hinzugekommenen Eisen Cyanürcyanid, ein anderer Theil giebt mit dem bei dem Uebergange des Kaliumeisencyanids in Cyanür restirenden Kalium, Cyankalium, und dieses, als auch seiner wässerigen Lösung Zersetzungsproducte, wenn sie an der Luft erhitzt wird: kohlensaures Kali (Blausäure), und Cyanammonium, ferner kohlensaures Kali und Ammoniak bei längerem verschlossenem Stehen bewirkten die alkalischen Reactionen, von denen oben die Rede war. Ich vermuthe, dass das Cyankalium ein wenig Eisen aufgelöst enthält, und bei der allmähligen Zersetzung als Oxydhydrat ausscheidet, wodurch wohl jenes Gelbwerden entstand. Die verschiedenfarbigen Niederschläge von Cyaneisen (s. oben), wie sie beim Erhitzen des Kaliumeisencyanids mit Eisen sich bilden, sind wohl Gemenge zweier oder dreier verschiedener Verbindungsstufen, von welchen wir noch nicht genügende Bestimmungen haben. Jene fadenförmigen Gestalten, welche mich bei diesen Versuchen vorzugsweise interessirten, und einer mikroskopischen Untersuchung werth wären, weiss ich nicht genügend zu erklären. Wäre es eine chemische Aufgabe, einen Gehalt des Kaliumeisencyanürs an Cyanid quantitativ zu bestimmen, so würde man mit dem angegebenen Verhalten einen Weg dazu finden.

---

2) *Ueber das Verhalten des käuflichen kohlensauren Ammoniaks zu Weingeist, oder Darstellung eines reinen Einfach-Ammoniakcarbonats,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Bei der Untersuchung eines ammoniakalischen Harns hatte ich gefunden, dass er, evaporirt und mit Weingeist destillirt, ein Gas entwickelte, welches Kohlensäure war, und darauf ein ammoniakreiches Destillat gab. Wird Weingeist von 90° Tralles über dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak erhitzt, so entbinden sich schon bei 38° R. einige Luftblasen, welche bei 40° schon ganz merklich, bei 45 — 50° ganz heftig werden; es ist nichts andres als kohlensaures Gas. Erhitzt man weiter bis zum Kochen, so sublimirt sich ein weisses Salz, was stark nach Ammoniak riecht, und von dem weiter unten die Rede sein wird. Bei zureichendem Weingeist bleibt in der Retorte kein Rückstand, wenn das käufliche kohlensaure Ammoniak völlig rein ist, aber in der Regel bleibt ein bräunlicher ammoniakgeruchloser pulvriger Rückstand, der im Weingeist nur partiell, in Aetzkalilauge aber fast ganz auflöslich ist. Ich habe nur wenig zur weiteren Untersuchung gehabt, welche ihn als ein Gemenge von etwas Harz und einer ulminartigen Substanz darlegte. Hiermit wäre ein Mittel gegeben, sich leicht ein reines kohlensaures Ammoniak zu verschaffen, was für die Analyse, bei welcher Spuren einer organischen Substanz verfolgt werden sollen, wichtig ist. Wird eine wässerige Solution des käuflichen Salzes destillirt, so entwickeln sich erst Gasblasen von Kohlensäure gegen die Siedehitze, und ein nicht geringer Theil des Salzes scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Destillirt man phosphorsaures Ammoniak, dem man einen reichlichen Zusatz von Phosphorsäure gemacht hat, mit Weingeist, so erhält man ein ammoniakhaltiges Destillat. Dasselbe findet Statt, wenn Tartrat, Succinat, Nitrat, Sulphat, Borat von Ammoniak mit Weingeist destillirt werden; das Ammoniak ging aber erst über, als der Spiritus zu tröpfeln begann. Am meisten zersetzbar zeigten sich Ammoniakborat und Phosphat, am wenigsten der Salmiak. Hier zeigte sich aber, dass die Destillation von wässeriger Auflösung eine intensivere Ammoniakausscheidung gab. Cyansaures Ammoniak erlitt keine Veränderung.

Das wenige Ammoniak, welches auch der frische Harn beim Abdampfen in einer Retorte im Wasserbade ausgiebt, scheint von dem Zerlegtwerden des geringen Ammoniakgehalts herzurühren, namentlich des phosphorsauren Ammoniaks.

Das spirituöse ammoniakalische Destillat des obigen Versuchs mit dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak, roch stark nach Ammoniak, setzte in der Kälte eine zartnadelige Salzmasse ab, während ein grösserer Theil noch aufgelöst blieb; bei längerem Stehen hatten sich grössere Krystalle abgelagert, die theils rhombische Säulen, combinirt mit dem rhombischen Oktaëder, theils rhombische Tafeln waren, und auch sonst die Eigenschaften des Einfachcarbonats von Ammoniak hatten. Zur vollen Entscheidung wurde noch folgender Versuch angestellt. Es wurde das aus dem spirituösen Destillat ausgeschiedene Salz in Wasser aufgelöst, davon die eine Hälfte mit Salzsäure neutralisirt, die andere mit Chlorbaryumauflösung heiss gefällt. Es wurden erhalten 0,50 Gr. Salmiak und 0,89 Barytcarbonat, in jenem sind 0,1597 Gr. Ammon nach der Analyse, da 100 Salmiak 31,95 Ammoniak enthalten, in dem Barytcarbonat sind 0,1994 Kohlensäure, da 100 Theile 22,414 davon enthalten. Es verhalten sich nun 0,1597 : 0,1994 sehr nahe wie 43,689 : 56,311, das ist wie die bekannte Zusammensetzung des Einfachcarbonats von Ammoniak. Wegen des Verhaltens dieses Salzes an der Luft, einen Theil des Ammoniaks entweichen zu lassen, konnte die Untersuchung nicht von einem Theil festen Salzes ausgehen. Ein Versuch der Art, dass fauliger Harn mit Alkohol destillirt wurde, zeigte, dass erst Kohlensäure überging, und darauf sich kohlensaures Ammoniak entwickelte. Falls man den Harnstoff durch Kochen mit Aetzkaliflüssigkeit ganz und bequem genug in kohlensaures Ammoniak verwandeln kann, liesse sich vielleicht auf das angegebene Verhalten desselben zum Weingeist eine neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs gründen. Auch der Aether, wenn man ihn über zerriebenem Sesqui- oder Bicarbonat von Ammoniak destillirt, entwickelt ganz heftig Kohlensäure beim Kochen, und es sublimirt sich endlich Einfachcarbonat von Ammoniak. Ich halte dafür, dass man die spirituöse Auflösung des auf die angegebene Weise leicht darstellbaren Einfachammoniakcarbonats wird bequem bei der chemischen Analyse, und zur Erzeugung meh-

rerer Carbonate gebrauchen können, und finde auch den Grund der leichten Trennung der Kohlensäure aus dem gewöhnlichen Salze, durch den Alkohol und Aether, bis zum Einfachcarbonat mit darin, dass dieses letztere in jenen Flüssigkeiten in nicht geringer Menge auflöslich ist. In Beziehung mit dem abgehandelten Gegenstande stehen: die Beobachtung Schindler's und Winkler's, dass die Darstellung des Natronsesquicarbonats nur mittelst des Alkohols gelingt; die Versuche Pelouze's über den Einfluss des Wassers und des Alkohols auf Verwandtschaften, so wie auch H. Rose's Versuche über die Kraft, mit welcher die 2te Hälfte der Kohlensäure in den Bicarbonaten von Kali und Natron zurückgehalten wird; s. Poggend. Annal. 1835, N. 1., Berzelius's Jahresb. 13, p. 67. u. weiter u. d. das. verz. O.

---

3) *Ueber ein Schwefelblei-Chlorblei,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Da ich schon zum zweiten Male bei den Erörterungen über die Weinprobe in meinen Vorlesungen, in mit etwas Salzsäure versetzter Bleizuckerauflösung durch Schwefelwasserstoffwasser, statt des schwarzen einen gelbrothen bis rothen Niederschlag erhalten hatte, so unternahm ich die nähere Untersuchung desselben. Nach einigen vergeblichen Versuchen ergab sich endlich, dass, wenn man in eine mässig verdünnte kalte Auflösung von Bleiacetat oder Bleinitrat (wahrscheinlich jedes auflösliche Bleisalz) ein mit Salzsäure mässig gesäuertes Schwefelwasserstoffwasser einträgt, sofort eine erst gelbe, dann gelblich rothe, darauf rothe Trübung und Fällung entsteht, die bei übermässigem Hydrothion bräunlich, endlich schwarz wird, weswegen man auch schnell filtriren muss, um den kermesfarbigen Niederschlag als solchen zu fixiren. Man wird nach einigen Versuchen bald ermitteln, wie viel etwa Salzsäure hinzuzusetzen ist, um das Gesagte zu beobachten. Der mit Wasser abgespülte Niederschlag verhielt sich folgendermaassen: mit Wasser gekocht wurde er erst braun, dann schwarz, Silbernitrat fällte das Wasser weiss, käsig, abgedampft hinterliess es Chlorblei.

Mit Aetzkaliflüssigkeit erhitzt, wurde er ebenfalls braun, dann schwarz, und jene enthielt Chlorkalium aufgelöst. Sowohl die Bildungsumstände, als auch diese und andere Versuche zeigten, dass der Niederschlag Schwefelblei mit Chlorblei war. Die mittelst Aetzkaliflüssigkeit eingeleitete quantitative Untersuchung verschiedener derartiger Niederschläge zeigte verschiedene Verhältnisse von Schwefelblei und Chlorblei. Gewiss haben wir hier mit einer chemischen Verbindung zu thun, die denen von H. Rose bestimmten Schwefelquecksilber-Quecksilbersalzen, noch mehr der von Duflos angegebenen und untersuchten Verbindung von Schwefelantimon und Chlorantimon analog ist, doch ist sie von sehr schwachem Zusammenhang, so dass schon kochendes Wasser, und wie es scheint, auch längere Zeit einwirkendes kaltes Wasser sie trennt. Am leichtesten gelingt die Verbindung so, dass man in eine Auflösung von Chlorblei in Wasser salzsäurehaltiges Schwefelwasserstoffgaswasser *), oder auch dieses ohne Säure in jenes mit Säure, deren günstiges Quantum man durch einige Proben ermittele, absatzweise einträgt; oder auch man versetzt eine verdünnte Bleiacetatauflösung mit Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffgaswasser. Der auf die zuerst gelblichrothe, dann rothe Trübung entstehende, beinahe mennigfarbene, trockne, braunrothe Niederschlag, welcher möglichst bald abzufiltriren ist, enthielt auf 80 Theile 45 Schwefelblei und 35 Chlorblei, welches einer Verbindung von $3\,PbS + 2\,PbCl$ ziemlich nahe entsprechen würde. Die Untersuchung wurde so gemacht, dass der Niederschlag mit Wasser und etwas Kali gekocht, darauf filtrirt, mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen wurde. Aus dem, mit etwas Salpetersäure versetzten Filtrat wurde das Chlor durch Silber gefällt, wobei 35 Chlorsilber erhalten wurden, die ungefähr 34 Chlorblei berechnen lassen.

*) Ein solches Hydrothionwasser lässt nach längerer Zeit den Schwefel in grossen, dem Glase nicht adhärirenden Flocken fallen. Ein so äusserst schwach hepatisches Wasser, dass es *nicht* mehr hepatisch *schmeckt*, und auf Bleisalze nicht mehr wirkt, kann gleichwohl noch auf *den Geruch* wirken. —

4) *Versuche über die Ursache der Schädlichkeit des Kohlendunstes,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Unter den Preisaufgaben der Societé Hollandoise des Sciences à Harlem, vom Jahre 1829, befindet sich auch eine Frage in Bezug auf die bekannten schädlichen Wirkungen des Kohlendunstes.

Als mir diese Aufgabe vorkam, arbeitete ich an einer polizeilichgerichtlichen Chemie, und so fühlte ich mich doppelt veranlasst, auf diesen Gegenstand, wenigstens versuchsweise, einzugehen. Das Toxicologische desselben als bekannt voraussetzend, sei davon nur Folgendes bemerkt: 1) der Kohlendunst wirkt auf verschiedene Individuen verschieden, namentlich ist er nervenschwachen, nicht recht respirationskräftigen Menschen besonders und schnell schädlich; 2) man kann sich etwas an den Kohlendunst gewöhnen; 3) er ist im kalten Zimmer weniger schädlich als im warmen; 4) unter den initiativen Symptomen, man vergl. u. A. Orfila's Toxicologie, sind als charakterische besonders hervorzuheben a) eine eigenthümliche schwere, den Kopf gleichsam feststellende Kopfaffection, die besonders den oberen Theil der Stirn, die Gegend der Nath der Seitenbeine und den unteren Theil des Hinterhaupts einnimmt, b) eine auffallende Pressung gegen die Ohren hin, c) das Gefühl von Festgestelltwerden sämmtlicher Sinneswerkzeuge, besonders der Augen, deren Blick stier und wild wird, während das Bewustsein noch ein Weilchen fast unberührt ist, d) mit a) b) c) fast gleichzeitige Neigung zum Erbrechen, jedoch kann dieses Symptom sehr zurücktreten, e) Spannung, Starrung der Kiefer, als wenn sie zusammengehalten würden; ein leises Gefühl von Zusammenschnürung im Pharynx und Larynx. Es scheinen mir die Symptome, ich habe sie sehr häufig an mir studirt, zunächst auf den Nervus vagus gerichtet zu sein, die Interception der Leitung desselben anzudeuten. Dem Kohlendunst am meisten ähnlich wirkt auf mich der Aufenthalt in einer terpenthinölhaltigen Atmosphäre.

Es ist bekannt, dass man früher die schädliche Ursache

des Kohlendunstes in dem kohlensauren-, Kohlenoxyd- und auch wohl Kohlenwasserstoffgase und in einer desoxygenirten atmosphärischen Luft gesucht hat; aber weder chemische noch toxicologische Gründe sprachen dafür: Man athme nur eine, das eine oder das andere Gas enthaltende, noch respirable atmosphärische Luft ein, und halte sich ebenso so lange in demselben Raum auf, in dem einige frische Kohlen im Anglühen sind, man wird einen auffallenden Unterschied bemerken! Der unverkennbar eigenthümliche, brenzlich-säuerliche Geruch des Kohlendunstes zeigt deutlich, das noch etwas Anderes darin enthalten sein müsse, als jene Gasarten. Berzelius sagt in seinem Lehrb. d. Chem. vom Kohlendunst: „dieser schädliche gasförmige Körper ist weder kohlensaures Gas, noch Kohlenoxydgas, sondern ein brenzlicher Stoff von eigenthümlicher Zusammensetzung.“

Um den Kohlendunst zu fixiren, wählte ich zuerst folgendes Mittel: ich bohrte eine irdene Tubulatretorte zur Seite an, passte einen kleinen, kräftigen Blasebalg luftdicht in diese Seitenöffnung ein, nach dem die mit reinen frischen Kohlen bis ³/₅ angefüllte Retorte unten bis zum Glühen gekommen war, und bliess in Intervallen und langsam den Dunst der Kohlen zuerst in Wasser, von diesem in Weingeist, darauf in Ammoniakliquor und endlich in Salzsäure haltiges Wasser; die Flaschen waren auf die bekannte Weise beweglich zusammengestellt. An der Entweichung des so specifisch riechenden Kohlendunstes, so wie an der reichlichen von Kohlenoxydgas, zeigte sich deutlich, dass die Vorrichtung noch eine unvollkommene Verbrennung gestattete. Das letztere Gas verursacht zuweilen während des Blasens kleine Detonationen durch die Oxydation zu Kohlensäure. Aus der vierten Flasche trat noch ein Glasleitungsrohr hervor, aus welchem ein fast geruch- und wirkungsloser Dunst kam. Das Ergebniss nach einige Stunden fortgesetztem Blasen, unter Erneuerung der Kohlen, war, dass in den beiden letzten Flaschen nichts fixirt worden war, das Wasser nur einen schwach brenzlichen Geruch und Geschmack und eine geringe Opalescenz erhalten, dagegen der Weingeist Etwas aufgenommen hatte: Wasserzusatz machte seinen geringen brenzlichen Geruch und Geschmack sehr merklich, und trübte ihn weiss; Silbernitratzusatz färbte ihn nach

10 bis 12stündigem Stehen schwach hyacinth-amethystfarben.

Bei dem zweiten Versuch wurde nur Weingeist benutzt, da er sich zur Fixation ausreichend gezeigt hatte. Hier stellte sich deutlich heraus, dass der Kohlendunst am stärksten zu Anfange der Gluth sich bildet, noch entsteht, wenn noch Kohlenoxydgas sich bildet, und mit bläulicher Flamme hervordringt, und die Communication mit der atmosphärischen Luft nicht so viel beträgt, dass die schwache Rothglühhitze bis zur gelblichen Flamme des Kohlenoxydgases sich verstärkt. So wie die Kohlen anfangen, zusammenzusinken, sich mit Asche zu bedecken und abzurunden, hört die Entwickelung des Kohlendunstes auf, der Weingeist nimmt dann nichts mehr auf und man kann in der Nähe des Entwickelungsrohrs des Apparats die durchgeblasene Luft ohne Benommenwerden des Kopfes ertragen.

Der mit Kohlendunst möglichst beladene Weingeist von brenzlich rauchigem Geruch, den er besonders durch Wasserzusatz, welcher ihn opalescirte, gewann, wurde in einer pneumatischen Destillirgeräthschaft im Wasserbade destillirt: es zeigte sich keine Gasentbindung, gegen das Ende der Destillation wurde der Retorteninhalt trübe und weisslich gelb; es blieb zurück ein geringer Theil eines festen, bräunlichgelben, fast geruchlosen, geschmacklosen, zum Theil in Wasser, zum grösseren in Weingeist oder Terpenthinöl auflöslichen Körpers. Das Destillat roch noch brenzlich, besonders der zuletzt übergehende mehr wässerige Antheil, ein wenig in das Säuerliche ziehend, und dieser wurde, mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt und dem Tageslicht exponirt, schwach röthlich, gab mit demselben und auch mit Bleiacetat weisslich gelbe Trübungen, und röthete schwach das Lackmuspapier. Unter dem Verdampfen geathmet, bewirkte das wässerige Destillat ein geringes Kopfweh, was sich durch Aufriechen von Ammoniak augenblicklich verlor.

Die bisherigen Versuche hatten mich auf den Gedanken geleitet, dass der schädliche Stoff des Kohlendunstes nicht aus den Kohlen selbst, sondern aus einer in ihren Poren verdichteten und geschützten, pyrochemisch-organischen Substanz resultire. Wie stark die organische Substanz unzersetzt in den Poren der Kohle, bei unfreiem Feuer, zurückgehalten werde, hatte sich schon aus der Behandlung einer Partie zusammen-

gepressten und ausgetrockneten Kienrusses ergeben: dieser kann in einer rothglühenden Retorte mehrere Stunden erhitzt werden, ohne dass, falls er nicht naphthalinhaltig ist, mehr übergetrieben wird, als einige Tropfen der gewöhnlichen Brenzproducte, obwohl geistige Auflösungsmittel mit ihm sich stark färben; dagegen geht ein dicker Rauch von Brenzproducten hervor, wenn sie in der Art des obigen Versuchs mit den Kohlen gehandhabt wird.

Wenn man die in einem oben nicht ganz verschlossenen Schmelztiegel gut ausgeglüheten Kohlen zum Versuch nimmt, so erhält man keinen Kohlendunst, und die in der Art des folgenden Versuchs angestellte Behandlung gab auch ein negatives Resultat.

Es wurde eine Partie groben Pulvers von guten Meilerkohlen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Weingeist, verdünnter Kalilauge ein Mal kalt, ein andres Mal heiss extrahirt; nur im letzteren Falle nahmen die beiden letzteren etwas auf, und es war dennoch nöthig, heiss zu filtriren, um nicht wieder das Extrahirte in die Kohle zu verlieren. — Zuletzt wurde kalihaltiger Weingeist angewandt, und das Extrahirte, von gelblicher Farbe, destillirt, bis der, bei Wasserzusatz opalescirende Weingeist ganz herüber war. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt; das Destillat reagirte schwach sauer, hatte ganz merklich den brenzlich-säuerlichen Geruch der beginnenden, noch prasselnden Kohlengluth, erregte, erhitzt und verdampft in mehreren Individuen Kopfschmerz und Neigung zum Uebelwerden, und gab mit Silbernitrat eine weisse Trübung, welche sich doch aber als eine von Chlorsilber herrührende, durch Spuren von Chlorkaliumgehalt der Kalilauge bedingte, erwies. Es wurde daher mit etwas Silbersulphat versetzt, filtrirt und abermals destillirt; sie trübte nun weder Silber - noch Quecksilberoxydulsalz, reagirte aber dennoch schwach sauer. Da der wässerige kalische Auszug, auf die angeführte Weise behandelt, sich ebenso verhielt, so konnte die Säure nicht ein Resultat der Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol sein; obschon die Extraction der Kohlen durch Spirituszusatz viel stärker geschieht. Der Rückstand von der Destillation mit Schwefelsäure wurde mit Kali gesättigt, verdampft, und in Weingeist und Terpenthinöl dige-

rirt; ersterer wurde nur schwach gelblich, letzteres färbte sich aber bräunlichgelb, und hinterliess beim Verdampfen einen bräunlichen, harzartigen Körper; dieser war bei der gewöhnlichen Temperatur weich, fast ganz geruchlos, leicht auflöslich in Weingeist, die Auflösung reagirte schwach sauer, und schmeckte bitterlich, leicht auflöslich in Aether, erhitzt etwas nach Terpenthin riechend, mit Flamme brennend; Wasser machte die geistige Auflösung milchigt. Die so wiederholentlich extrahirten Kohlen entwickelten entschieden weniger Kohlendunst, und würden wahrscheinlich gar keinen gegeben haben, wenn sich die Kohle hätte vollständig extrahiren lassen.

Der abgezogene Weingeist, s. oben, gab, mit etwas Silbernitrat versetzt und dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt, nach 8 bis 10 Stunden eine schmuzigrothe Färbung, wie sie in derselben Zeit ein etwas fuselölhaltiger Weingeist gab.

Aus den bisherigen Versuchen hatte sich ergeben, dass das Schädliche des Kohlendunstes wahrscheinlich ein flüchtiges brenzlichsäuerliches Princip sei, und zwar einer von den pyrochemisch-organischen Stoffen, welche unter den gewöhnlichen Umständen des Verkohlungsprocesses in den Poren der Kohlen hartnäckig zurückgehalten werden. Für die acide Natur sprach schon die antidotische Wirkung des Ammoniaks, besondens aber deutet sie an der Versuch, dass Phosphorsäure sofort den Geruch des Kohlendunstes aus der mässig evaporirten kalisch-spirituösen Flüssigkeit entwickelte, und dieser wieder durch Alkali indifferencirt werden konnte. Hiermit hängt auch wohl zusammen, dass der Dunst von Torfkohlen, die mehr oder weniger Ammoniak entwickeln, weniger und auch anders schädlich wirkt als Kohlendunst.

Die Versuche wurden unterbrochen, und erst nach einigen Jahren ging ich an die Fortsetzung. Für dieselbe wurde ein sogenannter Lohgrapen von Gusseisen benutzt, um eine grössere Masse Kohlen behandeln zu können, und dessen luftdicht verstrichener Deckel mit zwei Oeffnungen versehen, eine für den Blasebalg, die andere für den Austritt des Dunstes; dieser wurde in natronlaugehaltigen Weingeist eingetrieben. Nachdem diess mehrere Stunden geschehen war, wobei das Natron fast ganz zum Bicarbonat geworden, wurde die etwas rauchigt riechende, etwas gelbliche Flüssigkeit filtrirt, und abgebrochen

destillirt, wobei der Tubulus der Vorlage mit einer Gasentwickelungsröhre versehen war. Es entwickelte sich kein Gas, der übergehende Weingeist roch etwas rauchig-brenzlich, opalescirte ganz wenig, wenn er mit Wasser versetzt wurde, und entwickelte nun jenen Geruch stärker, welcher sehr leicht etwas Kopfschmerz verursachte.

Der Retortenrückstand wurde mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure versetzt, und im Wasserbade destillirt. Es entwickelte sich kein Gas; das Destillat roch brenzlichsäuerlich wie der Dunst erglimmender frischer Kohlen, reagirte schwach sauer, gab mit den bekannten Reagenzien keine Niederschläge und Veränderungen, war indifferencirbar durch Alkali, und bewirkte, eine Zeit lang berochen, alle Symptome eines sehr verdünnten Kohlendunstes, mitunter Neigung zum Uebelwerden.

Das verdünnte Destillat wurde abermals mit Natron gesättigt, darauf im Wasserbade getrocknet, mit feuchter Weinsteinsäure gemengt, und destillirt. Das Destillat war farblos, hatte den Geruch der erhitzten frischen Kohlen, schmeckte schwachsäuerlich, reagirte sauer auf Lackmus, gab mit Bleiacetat und Silbernitrat keinen Niederschlag, war ziemlich leicht flüchtig, und verursachte, beim Verdampfen gerochen, sehr bald eine eigenthümliche Spannung und Betäubung im Kopf. Was ich an mir constant erzeugen konnte, war Folgendes: nach einem 2 bis 3 Minuten langen Riechen entstand das Gefühl eines beginnenden leichten Schwindels, darauf ein Druck um die Stelle der grossen Fontanelle, der sich nach hinten und zur Seite verbreitete; fast gleichzeitig entstand Druck in der Stirn, Pressung gegen die Ohren, dann das Gefühl der Fixation der Augen, Druck gegen die inneren Augenwinkel, erschwerte Bewegung in den Schliessmuskeln der Augen, Starrheit und auch zum Theil Wildheit derselben, das Gefühl des Berauschtwerdens, und nicht selten auch Neigung zum Uebelwerden. Da es nothwendig war, die in Rede stehende Substanz toxikodynamisch weiter und zwar an andern Individuen zu prüfen, und sich bereits gefunden hatte, dass das Kohlendunstgift bereits in den Kohlen präexistirte, so wurden noch gegen 2 Pfunde groben reinen Kohlenpulvers mit Weingeist und Aetzkalilauge kochend extrahirt, das Extrahirte, von bräunlichgelber Farbe (mitunter erhält man wohl eine braune Tinctur) verdampft, und mit Weinsteinsäure und etwas Was-

ser destillirt. Das Destillat hatte diess Mal, und es rührte diess von der Concentration der giftigen Substanz her, ausser dem angegebenen Geruch den des Fettigen, verhielt sich sonst chemisch und dynamisch gleich dem obigen, nur dass die Intoxicationssymptome schneller und stärker waren, so dass die verschiedenen prüfenden (männlichen) Individuen constant jenen Symptomen unterlagen. Besonders wichtig ist die constante Erscheinung, dass dieses Kohlendunstgift nicht eigentlich wirklichen Kopfschmerz erzeugt; denn dieser würde die Gefährdeten erwecken vor der Lebensgefahr! Zur therapeutischen Behandlung der in Kohlendunst Asphyxirten würde die vorsichtige Mitanwendung des Ammoniaks gehören.

Ich glaube das Gift des Kohlendunstes Kohlenbrandsäure nennen zu dürfen, denn die in Rede stehende Flüssigkeit, viel flüchtiger als Essigsäure, hatte alle Charaktere einer flüchtigen azotlosen Säure; sie war nicht Essigsäure, nicht Ameisensäure, nicht Blausäure, obschon sie die erste zu kleinen Theilen zu enthalten schien. Ihre chemischen Kriterien noch weiter zu constatiren, muss ich einer späteren Musezeit überlassen; vergleiche das Obige.

Nach Franz Döbereiner enthält die käufliche Knochenkohle, ausser Sticktsoffkohle und basisch-phosphorsaurem Kalk, etwas Chlornatrium, pyrophosphorsaures und kohlensaures Natron und Schwefelcalcium, aber keine Cyanverbindung. Ich habe nicht versucht, ob Thierkohlen Kohlendunst geben können, und ich zweifle daran, auch würde die Ammoniakbildung der Schädlichkeit schon begegnen. Der Dunst der Thier- und Torfkohlen, wenn der Ofen zu frühe geschlossen wird, scheint den Träger seiner Schädlichkeit zunächst oder allein in den ammoniakalischen und empyreumatischen Theilen zu haben, wesswegen er auch mehr den Process des Athmens ergreift, den der Dunst von Holzkohlen zuerst nicht berührt. — Im Uebrigen muss wohl bedacht werden, dass nicht jeder Ofendunst Kohlendunst ist.

Eine Untersuchung der Meilerkohlen auf organischen Gehalt scheint noch nicht angestellt worden zu sein.

Was ich darüber hierher Gehöriges finde, ist in Leop. Gmelin's Chemie II. p. 1187 enthalten; es heisst daselbst in einer Anm.: „Folgende Gründe machen es wahrscheinlich, dass die durch gelindes Glühen organischer Verbindungen erhaltene Kohle

noch als eine organische Verbindung zu betrachten ist: 1) Die Pflanzenkohle enthält noch Wasser- und Sauerstoff, sofern sie beim Weissglühen Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas entwikkelt u. s. w.; die Thierkohle enthält ausserdem noch Stickstoff; die Kohle ist also noch eine bald ternäre, bald quaternäre Verbindung, so lange nicht bewiesen wird, dass sich der Sauer-, Wasser- und Stickstoff in andern, binären Verbindungen in der Kohle befinden. 2) Die Kohle liefert mit Salpetersäure den künstlichen Gerbstoff, der zwar nicht sowohl mit dem eigentlichen Gerbstoff, als vielleicht mit andern Substanzen, die sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf ausgemachte organische Verbindungen erzeugen, Analogie hat. Während sich gemeiner Kienruss sehr leicht in erhitzter Salpetersäure zu dieser Substanz auflöst, so thut es weissgeglühter nur theilweise und schwierig, und die durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mittelst Phosphors erhaltene unorganische Kohle lieferte mir zwar mit Salpetersäure etwas braune Flüssigkeit, die jedoch den Leim nicht fällte. — Freilich bleibt es nirgends schwieriger als bei der Kohle, die Grenze zwischen organisch und unorganisch genau zu bestimmen.“ Ich glaube durch die vorstehenden Untersuchungen zugleich dargelegt zu haben, dass die gewöhnlichen Kohlen (und ich habe sehr verschiedene, und durchaus von unverkohlten Stellen freie, geprüft) noch organische Theile enthalten, und zwar finden sich darunter Harz und eine Brenzsäure, von denen die Rede gewesen ist. Obschon ich noch späterhin mehrere Richtungen des Gegenstandes verfolgen und bekannt machen werde, so glaubte ich doch denselben, nachdem ich ihm eine geraume Zeit gewidmet habe, hier schon schliessen zu können.

---

5) *Zur Chemie des diabetischen Harns und Harns überhaupt, über die Scheidung des Harnstoffs vom Zucker, so wie über die qualitative und quantitative Bestimmung des letztern, und seine Umbildung in Ameisensäure,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

In den letzten zehn Jahren sind hier und in der Umgegend wohl 7 — 8 Diabetes-mellitus-Patienten zur klinischen

Behandlung gekommen. Früher wurde nur eine ganz gewöhnliche qualitative chemische Untersuchung verlangt, späterhin, als mit auffallendem Erfolge das Kreosot gebraucht wurde, ohne sich aber doch als wirkliches Heilmittel darzulegen, wurde eine genauere Untersuchung, eine beinahe quantitative, von 8 zu 8 Tagen ein halbes Jahr hindurch fortgesetzte, nöthig, oder mir doch für einen gewissenhaften Bericht an den Director der hiesigen Klinik, Geh. R. Prof. Berndt, wünschenswerth. Hier stiess ich denn auf mancherlei Neues, auf mancherlei Schwieriges, und nur hiervon will ich ausführlicher reden, von den früheren experimentellen Ergebnissen nur das Wichtigste in aller Kürze dem Leser zusammenstellend: 1) Das spec. Gewicht des diabetischen (Morgen-) Harns ist, selbst bei verschiedenen Individuen, ziemlich constant, und somit ein ganz wichtiges Zeichen; ich habe es bei 5 Individuen in 40 verschiedenen Zeiten untersucht, und dabei erhalten die Zahlen: 1,030; 1,033; 1,034; 1,036; 1,037; 1,038; 1,039; 1,040; 1,041; das Mittel von diesen Zahlen würde sein 1,036. 2) Die Farbe des diabet. Harns ist nicht bei allen Individuen blass, sondern sehr häufig auch die des gesunden; die constante Blässe gehört einer tieferen Krankheit an, bei welcher der Harn fast nur eine Zuckerauflösung mit einigen Antheilen Schleim und Speichelstoff und Kochsalz darstellt. 3) Der diabetische Harn ist fast immer trübe; erscheint er klar, so kann er dessen ungeachtet doch dieselbe Quantität Zucker enthalten; durchs Filtriren wird er immer klar, das Trübe wird verursacht durch knochen-kalkphosphathaltigen Schleim, welcher im Kalten zum Theil herausfällt, und, wegen der Viscosität des Harns durch den Zucker, nur langsam niederfällt. 4) Der Geruch des diabetischen Harns liegt zwischen dem eben gelassener Kuhmilch und Weissbier und ist ziemlich constant. 5) Nähert er sich dem letztern mehr, so reagirt er eben so sauer, ja noch mehr, als gesunder Harn; er hat dann wohl schon die Gährung in der Harnblase begonnen, wenigstens dürfte diess im Sommer Statt finden. 6) Es sind mir zwei Fälle vorgekommen, wo der frischgelassene, sonst gewöhnlich sauer reagirende Harn ammoniakalisch roch, alkalisch reagirte, dennoch reich an Zucker war, übrigens aber noch etwas Harnstoff enthielt; 21,332 Grammen dieses Harns forderten 9 Tropfen Salzsäure zur Sättigung, dieselben forderten dazu 0,190 Grammen

kohlensaures Ammoniak; der Harn enthielt also etwa 0,89 p. C. kohlensaures Ammoniak. Ich halte diesen Harn für eine seltene Erscheinung, die ich mir nur so erklären kann, dass vielleicht der Harnstoff zum Theil als cyansaures Ammoniak ankam, welches in kohlensaures Ammoniak zerfiel — denn eine etwas harnstoffhaltige Zuckerauflösung hält sich unzersetzt sehr lange. Sollte vielleicht die materielle Seite des Diabetes zum Theil darin bestehen, dass statt des Harnstoffs im Blute cyansaures Ammoniak gebildet, dieses wieder bis zur Niere kohlensaures Ammoniak würde, dessen Thätigkeit heftig reize? es liesse sich dann auch eine bessere Erklärung vom Diabetes insipidus geben. 7) Der Geschmack des durch Verdampfung concentrirten diabetischen Harns ist eben so oft unkenntlich süss, wie das Gegentheil; im erstern Fall enthält er reichlich Kochsalz, was überhaupt in demselbsn häufig in auffallender Menge vorkommt; der Geschmack ist ein schwankendes Kennzeichen. 8) Es muss schon der diabetische Harn sehr dem gesunden sich nähern, wenn er nicht einen Rückstand geben soll, der eigenthümlich syrupartig riecht; diess ist auch der Fall mit einem diabetischen Harn, der über dem Salzigen nichts Süsses schmecken lässt. 9) Für die Evaporation des diabetischen Harns bis zur Trockne, ist zuletzt die Temperatur von 80° schon zu hoch; es findet zum Theil Zersetzung des Syrups Statt; man muss zuletzt ein Weingeistbad anwenden, oder am besten die Eindickung im Exsiccator geschehen lassen; ohne diese Rücksicht ist eine genaue Untersuchung des diabetischen Harns gar nicht möglich, denn die den Zucker begleitenden Extractivstoffe sind sehr leicht zersetzbar, und ertragen eine Temperatur von 80° R. nicht. 10) Der diabetische Harn giebt bei 80° R. immer ein säuerliches Destillat, der gesunde und andre Harn ein indifferentes oder schwach ammoniakalisches. 11) Der normalen Quantität des Harns entspricht nicht immer die normale Qualität, wovon weiter unten noch die Rede sein wird. 12) Setzt man zum gesunden Harn einige Tropfen (auf 8 Loth etwa 6—10 Tr.) einer Säure, so färbt sich derselbe binnen Kurzem eigenthümlich bräunlich, und es schlagen sich mehr oder weniger gefärbte Körner von Harnsäure oder saurem Urat nieder; es ist immer eine Seltenheit, wenn der diabetische Harn unter denselben Umständen dieselbe Färbung annimmt, und jenen Niederschlag giebt; vollkommen diabetischer Harn bleibt fast unverän-

dert*). 13) Die feuerfesten Antheile des Harns können so bestimmt werden, dass man den scharf eingetrockneten Harnrückstand in einer Medicinflasche bei allmählig gesteigerter Sandcapellenhitze verkohlt, so dass man zuletzt den mittlern Theil des Bodens herausschlägt, die Flasche beinahe umkehrt, und auch noch auf die obern Antheile das Feuer wirken lässt, hierauf die Kohle auswäscht, dann trocknet, mit reiner Mennige mengt und in einem Porcellantiegel glüht, darauf mit verdünnter Salzsäure extrahirt, mit Schwefelwasserstoffgas fällt, jene und diese Anwaschung verdampft und wägt. 14) Die Menge des Wassers des Harns oder sein fester anorganischer und organischer Rückstand lässt sich ziemlich genau auf folgende Weise bestimmen: ein mässiggrosser Fliesspapierstreifen, wird, nachdem er eine Zeit lang über trocknem Chlorcalcium gehangen hat, gewägt, darauf mit Harn benetzt, und in einem Cylinderglase, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, zum Abtröpfeln gehängt, dann vorsichtig zusammengefaltet, darauf mittelst eines feinen Platindraths, dessen Gewicht man compensirt**), an die Waageschale gehängt, welche in jenem Cylinder sich frei bewegen kann, gewägt, dann wieder in jener Temperatur getrocknet, und abermals, und zwar in dieser, gewägt. Eigener ein und derselbe Harn, den ich auf diese Weise 3 Mal hinter einander bestimmte, zeigte 0,06285, 0,06313, 0,064 Rückstände aus 100 Theilen. 15) Schüttelt man Harn mit einer hinreichenden Menge Aether stark zusammen, und lässt ihn dann ruhig stehen, so sondert sich der Aether in der Form eines dicken, lockern Schleims ab; es ist diess ein Aggregat von Aether und Harnschleim mit etwas Speichelstoff. 16) Versetzt man den diabetischen Harn mit gleichen Theilen Brennspiritus, und erhitzt man dieses Gemenge, so erscheint eine Trübung, und beim Erkalten setzt sich eine schleimige Substanz ab, die Schleim- und Speichelstoff ist; erhitzt man diese

*) In einigen Fällen hatten einige Tropfen Säure (Schwefelsäure) aus diabetischem Harn bei längerem Stehen braunrothe Flocken gefällt: sie bestanden aus Harnsäure, verbunden mit einem in Weingeist amethystfarben, in Terpenthinöl braunroth sich auflösenden Pigment.

**) Man kann auch ein Menschenhaar um Tragfäden der Waagschale spannen, und das Papier darauf legen.

ein Weilchen in Weingeist, filtrirt diesen ab, weicht mit wässerigem Weingeist und erhitzt mit Wasser, so bleibt der Schleim, verhärtet, zurück, der Speichelstoff löst sich auf. Seine Auflösung fällt Sublimat, Gallusinfusion, basisch und neutrales Bleiacetat, Silbernitrat nicht. — Der Speichelstoff scheint im Verhältniss zum gesunden Harn im diabetischen zu prävaliren *). 17) Die Säure des gegohrenen diabetischen Harns ist Essigsäure, enthält er ziemliche Antheile von Harnstoff, so bildet sich wohl Ammoniak, aber es wird zu Acetat; ein diabetischer Harn, der bei seiner Zersetzung einen Ammoniakgehalt und also alkalische Reaction gewönne, ist mir nicht vorgekommen. 18) Destillirt man diabetischen Harn im Wasserbade, so ist das erste Destillat etwas sauer (Essigsäure vom zersetzten Syrup), das folgende beinahe indifferent, das weitere ein Minimum ammoniakalisch. Der gesunde Harn giebt kein säuerlich reagirendes Destillat, vielmehr entwickelt sich zuletzt etwas Ammoniak, was zum Theil die Säure des Harns neutralisirt, so dass der Inhalt der Retorte gegen das Dicklichwerden die saure Reaction verliert. Diess ammoniakalische Destillat braust sogar mit Salpetersäure, und wird mit derselben schwach rosafarben, wenn sie nicht Chlor enthält; die Röthung bewirkt auch Salzsäure, mit dieser gesättigt, wobei ein auffallender Harngeruch sich entwickelt, und verdampft blieb Salmiak zurück mit einer organischen Substanz gemengt, die im Feuer schwärzte. 19) Zur Darstellung des Harnstoffs giebt es verschiedene Methoden; ich habe sie fast alle geprüft, aber zu einer zufriedenstellenden quantitativen Scheidung des Urées scheint noch keine zu führen. Ich gebe einer eigenen unter den bisherigen den Vorzug: Man versetzt den Harn mit $^1/_3$ — $^1/_2$ seines Volumens Spiritus sulphurico-äthereus (oder mit Aether und Weingeist) und zugleich 10 — 12 Tropfen Salzsäure (auf 10 — 12 Loth Harn), schüttelt ihn damit, erhitzt bis zum Kochen, giesst

*) Ob der Speichelstoff sich bis zur Harnblase erhält, oder auf dem Wege dahin aus dem Eiweissstoff producirt wird? Eiweissstoff habe ich nie im diabetischen Harn gefunden. Sehr empfindlich auf denselben wirkt Chromsäure: schon bei der gewöhnlichen Temperatur, noch leichter beim Erhitzen, findet Gerinnung Statt, und es scheidet sich das Albumen in gelben Flecken aus. Die Auflösung der Mangansäure wird durch Eiweiss augenblicklich entfärbt.

ihn dann in ein durch einen Feuerstein etwas rauh gemachtes Glas *), und lässt davon die Hälfte längere Zeit stehen; der Niederschlag führt zur Bestimmung des *Schleims*, des *Speichelstoffs*, und der *Harnsäure*. Die andere Hälfte versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss; der Niederschlag führt zur Bestimmung der *unlöslichen Phosphate*, wobei jene Summe abgezogen wird. Der Aether-Weingeist schützt den Harn Jahre lang vor Zersetzung. **) Der mit Ammoniak versetzte u. s. w. Harn wird im Wasserbade bis zur Trockniss destillirt, wobei 20) zu berücksichtigen ist: Am besten ist es, die Destillation ohne Berührung der atmosphärischen Luft, und zwar unter Wasserstoffgas vorzunehmen, s. Berzelius Lehrb. d. Chemie IV. 2. Art. Abdampfung. Der Rückstand wird mit 90 — 96 p. C. Weingeist digerirt, bis sich nichts mehr auflöst, darauf das Unaufgelöste abfiltrirt, das Filtrat mit der Hälfte und mehr reinen Aethers versetzt, welcher noch einige Salze, Extractivstoff u. dgl. fällt, und gekältet. Das, was noch aufgelöst bleibt, ist grösstentheils ein reiner Harnstoff, jedoch noch etwas gelblich und nach Honig riechend, durch einen eigenthümlichen Extractivstoff, von dem er auf die bekannte Weise befreit wird, der jedoch so wenig beträgt, dass man den in blumigen Nadeln dem Evaporationsgefäss anhaftenden Rückstand, für die medico-chemische Analyse wohl als Harnstoff berechnen kann. Am meisten ist zu beachten, dass in dem vom Aether bewirkten flüssigen Niederschlag kein Urée zurückgehalten werde.

Auf diese Weise zeigte es sich ganz deutlich, dass der Harn weder Harz noch Moder schon gebildet enthält. Das Färbende des Harns ist ein gelblicher, honigartig riechender Extractivstoff, der durch Säuren, besonders anorganische, leicht gebräunt oder geröthet wird, und unter diesem Einfluss allmählig sich verändert. 21) Aus diesem und dem unter 17) erörterten flüchtigen Harnriechstoff, wahrscheinlich einer den flüchtigen Fettsäuren analogen Substanz, ist wohl der eigenthümliche Geruch des frischen Harns zusammengesetzt.

*) Bekanntlich befördert dieser Handgriff die Ausscheidung der Harnsäure sehr.

**) Vergl. meinen Aufsatz über die Benutzung der conservativen Kraft des Kreosots bei chem. Analysen organischer Körper.

Die quantitative Bestimmung des Harnzuckers.

Gar nicht selten ist der Zuckergehalt des diabetischen Harns, namentlich wenn die Krankheit sich nicht vollständig entwickelt, oder auch zur Besserung tendirt, schwierig qualitativ anzugeben; indem der Geschmack desselben durch den des reichlichen Kochsalzgehalts, und auch durch den des noch vorhandenen oder schon wieder gebildeten, in der Menge gewöhnlich sehr schwankenden Harnstoffs sehr unterdrückt, ja ganz unmerkbar wird. Es kommt hinzu, dass es noch einer genauen oder wiederholten Analyse des Krümelzuckers bedarf, um aus der Menge der Kohlensäure den Zucker berechnen zu können. Besteht er aus 12 At. Kohlenstoff, 14 At. Sauerstoff und 28 At. Wasserstoff, so müsste er zum Rohrzucker im Verhältniss von 1:1,157 weniger Kohlensäure liefern, als dieser. Vergl. Wackenroder über die Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn, Schweigger-Seidel's Journ. n. R. VII., Zenneck, über die Bestimmung des Zuckergehalts eines Extracts mittelst Gährung, Buchner's Rep. XLVI. Andre empirische Mittel reichen auch nicht aus, Sicherheit zu gewinnen, und unter den chemischen Beweisen ist, unter den angegebenen Umständen, der Gährungsversuch gar nicht selten negativ, abgesehen davon, dass die Anstellung desselben zeitraubend, für den Ungeübten nicht zuverlässig genug ist, der Zucker nicht voll ausgähren, und ausser ihm wohl auch noch einige andre Stoffe Kohlensäure entwickeln können.

Zuvörderst prüfte ich mehrere Körper in ihrem Verhalten zum diabetischen und gesunden Harn, um auffallende Unterschiede zu beobachten. Von vielen geprüften Körpern fand ich nur die Chromsäure als ein ganz brauchbares qualitatives Reagens. Versetzt man etwa vier Unzen diabetischen Harn (ich habe die Versuche mit sechs verschiedenen diabetischen Harnen angestellt) mit 6 Tropfen Chromsäure, und stellt das Gläschen an ein lichtvolles Fenster, so wird die Flüssigkeit bald bräunlich gelb, nach längerem Stehen bräunlich grün, endlich schmuzig grün (durch gelindes Erhitzen lassen sich diese Veränderungen schnell bewirken). Wasser mit Weingeist, Essigsäure, Ameisensäure, Gummi, Schleim, Speichelstoff, Bernsteinsäure, Eiweiss, Harnstoff u. m. a. S., mit derselben Menge Chromsäure unter den-

selben Umständen, erlitten nur eine geringe Bräunung, und eine Neigung ins Grüne trat erst nach wochenlangem Stehen ein.

Besonders auffallend und schnell bewirkte die Grünung der Chromsäure, Reduction zum Oxydul, *der* diabetische Harn, welcher fast nur Zucker enthielt, und ganz besonders dann, wenn er bereits in Gährung gegangen war. Versuche mit gesundem Harn, welchem Rohrzucker, künstlicher Krümelzucker, Honig, Milchzucker, Manna, reiner diabetischer Zucker zugesetzt worden war, desgleichen mit der wässerigen Auflösung dieser Substanzen, liessen jene Grünung der Chromsäure nicht, sondern, auch bei mehrtägigem Stehen, nur Bräunung wahrnehmen, so dass ich nur vermuthen kann, dass der diabetische Harn eine noch unbekannte Substanz enthalte, der die angegebene Eigenschaft angehört. Vielleicht ist sie ein eigenthümlicher, leicht oxydirbarer Extractivstoff, denn das auffallend nach Honig riechende Evaporat eines längere Zeit gestandenen und vergohrenen, vollkommen diabetischen Harns (er stellte fast nur eine Zuckerauflösung dar) trat an Alkohol eine Substanz ab, welche die Chromsäure sehr bald grünte, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Das von der Alkoholbehandlung Restirende zeigte diese Reaction nicht. Rosinenaufguss und ein gewöhnlicher, nicht zu stark gekochter Syrup, bewirkten die Grünung auch, desgleichen allmählig eingedampfter diabetischer Syrup, was wohl die aufgestellte Meinung bestätigt.

Löst man natürlichen oder künstlichen Harnstoff in Alkohol auf, und setzt dann $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ und noch mehr Aether hinzu, so findet keine Fällung desselben Statt, auch löst sich eine nicht unbedeutende Menge Harnstoff in solchem Aetherweingeist auf, während in reinem Aether nur ein Minimum aufgelöst bleibt. Löst man Zucker in 90 — 96 p. C. Weingeist auf, und setzt nun in obigem Verhältniss Aether hinzu, so wird die Flüssigkeit weiss, und es fällt der Zucker in kleinen Krystallen heraus. Versetzt man die alkoholische Harnstoffauflösung, oder das weingeistige Extract eines im Wasserbade evaporirten zuckerhaltigen Harns mit Aether in d. ob. Verh., so fällt der Zucker heraus, in letzterem Fall scheidet sich eine gelbe, syrupartige, salzig süsse Flüssigkeit ab. Dasselbe geschieht mit dem diabetischen Harn, nachdem man ihn im Wasserbade evaporirt und mit Spiritus rectificatissimus extrahirt hat; die gleichfalls syrupartige Ablage-

rung besteht fast nur aus Kochsalz, Harnzucker, und in Weingeist auflöslichem Extractivstoff und Harnsalzen. Man hat darauf zu sehen, dass man durch einen nochmaligen Aetherzusatz und eine gelinde Frostmischung alles durch Aether Fällbare fälle. — In der Flüssigkeit bleibt der Harnstoff, den man nun, falls er nicht ganz rein ist, auf die bekannte Weise rein darstellt, obwohl diess für den ärztlich-chemischen Versuch nicht nöthig sein dürfte. Uebrigens dürfte man wohl nur den Harnstoffrückstand mit Kali zu gleichen Theilen versetzen, in einem Destillationsgefäss im Wasserbade längere Zeit erhitzen, um den Harnstoff zu kohlensaurem Ammoniak umzuwandeln, darauf mit gewöhnlichem Alkohol destilliren, und die Dämpfe desselben in salzsaurem Wasser auffangen, um den Harnstoff dann aus dem Salmiak zu bestimmen. Vergl. hiermit im Zusammenhange meinen Aufsatz über das Verhalten des käuflichen kohlensauren Ammoniaks zu Weingeist.

Versetzt man den Harnzucker mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure nach Döbereiner's Methode, so bildet sich ebenfalls Ameisensäure und Kohlensäure, zuweilen auch etwas Essigsäure (von den verschiedenen Prüfungsmitteln, welche wir für Ameisensäure haben, halte ich das Quecksilberoxydulnitrat für das beste und sicherste, da es auch noch im verdünnten Zustande der Ameisensäure wirksam bleibt). Ameisensäure bildet sich auch, wenn chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser auf Zucker und diabetischen Zucker heiss wirken; es entwickelt sich mit heftigem Brausen Kohlensäure, dabei bildet sich Ameisensäure, und die Flüssigkeit färbt sich grün; ist der Zuckerantheil reichlich, so bildet sich wenig Ameisensäure, und die gewöhnlich braune Flüssigkeit wird pulpös. Ameisensäure bildet sich ferner, wenn Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat, Schwefelsäure und Wasser auf Zucker wirken, und hierbei scheint derselbe nur in Kohlensäure und Ameisensäure umgewandelt zu werden, während schwefelsaures Eisenoxydul in der Flüssigkeit entsteht. Bekanntlich bildet sich nach Döbereiner aus jenem Gemenge aus Zucker, Braunstein, Schwefelsäure und Wasser, ausser Ameisensäure auch etwas Essigsäure, Aepfelsäure und ein extractiver Stoff. Bildet sich neben der Ameisensäure auch Essigsäure, so ist neben dieser auch ein organischer Körper in der Flüssigkeit zu erwarten, der noch der Untersuchung bedarf. Bei dieser Gelegenheit be-

merkte ich, dass, wenn man gewöhnlichen und diabetischen Zucker (wahrscheinlich jeden Zucker) mit einer Auflösung von saurem schwefelsaurem Eisenoxydoxydul kocht, endlich Oxydulsalz entsteht, falls der Zucker hinreichend ist; eine Entwickelung von Kohlensäure lässt sich hierbei nicht bemerken; auch konnte ich weder den Geruch nach Essig- oder Ameisensäure, noch eine Röthung durch die Dämpfe der Flüssigkeit bemerken. Eisenchlorid in gleicher Art mit Zucker behandelt, gab endlich Eisenchlorür, dabei keine Kohlensäure u. s. w.; wohl aber freie Salzsäure. Ich glaube, dass diese Angaben für den Zweck der quantitativen Bestimmung des Zuckers, namentlich des diabetischen, sehr wichtig sind; ihr Werth für die qualitative Untersuchung des diabetischen Harns folgt schon jetzt aus ihnen unmittelbar. Wahrscheinlich ist die Behandlung mit Eisenoxyd und Schwefelsäure am besten zu gebrauchen, und aus der Menge der Kohlensäure und Ameisensäure, oder auch aus der Menge des gebildeten Eisenoxyduls, wird die des Zuckers zu berechnen sein. *) Hierzu ist es jedoch nothwendig, den diabetischen Zucker vom Kochsalz und Extractivstoff zu befreien, welche ihm beide so äusserst hartnäckig anhängen, dass wohl Wenige einen vollkommen reinen diabetischen Zucker bis jetzt vor sich gehabt haben. Zu diesem Zwecke habe ich verschiedene Mittel versucht; unter andern versetzte ich den durch Aether gefällten Harnsyrup mit salpetersaurem Blei, dieses fällte auch reichlich Chlorblei und Extractivstoffbleioxyd, während die Flüssigkeit fast ungefärbt war; allein die weitere Behandlung fand darin Hinderniss, dass das gebildete salpetersaure Natron in Weingeist nicht ganz unbedeutend auflöslich ist; aus letzterem Grunde können auch nicht Silber- und Quecksilbernitrat und Bleiacetat angewandt werden. Durch Schwefel- oder Phosphorsäure die Salpetersäure zu vertreiben, würde dem Zucker einen Verlust und eine Veränderung zufügen. Dagegen gewährt das neutrale schwefelsaure Silberoxyd, dessen Auflösung mit Zucker ein Weilchen erhitzt werden kann, ohne ihn zu verändern, ein Mittel, den diabetischen Syrup, s. oben, von dem Extractivstoff fast ganz zu befreien. Man fällt ihn damit, bis keine Trübung Statt findet, trocknet die Masse unter dem Siedepunct (am

*) Ueber die quantitative Bestimmung der Ameisensäure nach Göbel s. Schweigg. Journ. 67, p. 75.

besten zuletzt im Exsiccator) ein, zieht sie mit gewöhnlichem Alkohol aus, der gegen schwefelsaures Natron fast vollkommen indifferent ist. Der Rückstand der vorsichtig verdampften alkoholischen Auflösung ist Krümelzucker, mit mehr oder weniger essigsaurem (und milchsaurem?) Salz aus dem Harn; zuweilen beträgt es nur eine Spur. Man kann nun diesen Rückstand zur Hälfte so behandeln, dass man das essigsaure Salz in ein schwefelsaures verwandelt, und daraus weiter bestimmt, zur Hälfte in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt, um direct die Quantität des Zuckers darzulegen. In letzterer Beziehung verweise ich auf Göbel's Arbeiten.

Wie schon oben bemerkt, dürfte die Fällung des Syrups aus der weingeistigen Auflösung durch Aether für die ärztlich-chemische Analyse ausreichen, wenn man diese weiter so handhabt, dass man einen gewägten kleinen Antheil desselben unter dem Exsiccator austrocknet, darauf wieder wägt, dann ihn vorsichtig und hinreichend verkohlt, das Kochsalz auszieht, wägt und abrechnet, und das übrige als diabetischen Zucker und Syrup bestimmt.

Ich halte es für eine grosse Schwierigkeit, einen reinen Krümelzucker aus dem Harn der Diabetischen abzuscheiden, wenigstens genügen die bisherigen Methoden nicht, falls der Harn Kochsalz enthält, und das ist fast immer der Fall. Versetzt man aber die weingeistige Lösung des Diabetesharnrückstandes in abgebrochenen Mengen mit Aether, so erhält man zuletzt, besonders wenn die Flüssigkeit kalt steht, einen vollkommen weissen Absatz von Harnzucker, der höchstens nur eine Spur Kochsalz enthält, falls der diabetische Harn nicht vielleicht sehr kochsalzreich war. Dieser vollkommen weisse Zucker war durchaus nur krümlich, schmeckte süss, wie gewöhnlicher Krümelzucker, verbrannte eben so, keineswegs mit etwas Harngeruch; diess findet nur Statt, wenn ihm noch Extractivstoff anhängt. Steht der Harnsyrup eine längere Zeit unter dem Aetherweingeist ruhig und kalt, so scheiden sich weisse, vollkommen durchsichtige Krystalle aus, die aber die bekannte Verbindung von Harnzucker und Kochsalz sind, anfangs hielt ich sie für Rohrzucker, oder doch für krystallisirten Krümelzucker. Chevallier will bei der Analyse eines diabetischen Harns eine kleine Menge Rohrzucker darin gefunden haben;

aber daran muss ich sehr zweifeln. Die Entscheidung, ob der Harnzucker mit dem Krümelzucker identisch sei, behalte ich mir vor, oder überlasse sie auch gern einem Andern.

Ich glaube diese chemischen Arbeiten nicht unwichtige Beiträge zur Untersuchung des diabetischen Harns nennen zu können, und habe ihnen eine geraume Zeit gewidmet. Sie wurden zunächst angeregt durch den oben genannten Director der hiesigen Klinik, dessen interessante und wichtige Behandlung der Diabetespatienten, welche hier vorkamen, verzeichnet sind in dessen klinischen Mittheilungen, 2tes Heft 1834. Vor dem Gebrauch des Kreosots wurden von einem 60jährigen (männlichen) Diabetespatienten, gegen 8 — 12 Quart Harn täglich gelassen, dieser Harn war stark zuckerhaltig, hatte ein spec. Gew. von 1,04, und alle Zeichen eines ausgebildeten diabetischen Harns; nach mehrtägigem Gebrauch des Kreosots von 16 — 20 Tropfen für den Tag, sank die Bildung des Zuckers auf ¼ herab; das bisherige Minimum von Harnstoff wurde zu einem bemerkbaren Quantum, das spec. Gew. ging herab auf 1,011. Farbe und saure Reaction des Harns waren normal, und immer mehr näherte sich der Harn dem Zustande des gesunden, ja war mehrmals bis zur normalen Quantität Harnstoff gekommen. Es blieb von chemischer Seite nichts weiter zu wünschen übrig, als dass der Zucker, und der noch immer merkbare eigenthümliche diabetische Geruch verschwinde. Späterhin schwankte der Zustand in chemischer Beziehung zuweilen mehr in das Diabetische hinüber, doch blieb die Quantität des Harns fast immer die normale, und der Patient konnte endlich mit guten Kräften entlassen werden. Bei einem andern ähnlichen Kranken wirkte das Kreosot auch sehr vortheilhaft, doch reichte es schon nicht mehr hin. Bei einem dritten Diabetespatienten bewirkte es keine Besserung des Zustandes; beide starben; hier waren aber entschieden die mehrfach complicirten Gesundheitsstörungen schon zu weit, und bis in die Mechanik des Körpers gegangen, wie es auch die Leichensection an der Erweiterung des Magens darlegte, s. d. ob. O. Berndt bemerkt: „Das Kreosot ist wahrscheinlich von mir zuerst gegen den Diabetes mellitus angewendet worden, und hat nach dem Ausweis der vorstehenden Beobachtungen (s. d. a. O.) bei Heidemann und Peters viel, bei der Bahls (so

hiessen jene Patienten) nichts geleistet. Ich kam auf seine Anwendung durch die Beobachtung, dass es eines Theils die Nervenempfindlichkeit bedeutend abstumpft, und andern Theils die Wirkung hat, den Gährungsprocess schon in kleinen Quantitäten zuverlässig zu unterbrechen. Das Kreosot vermindert nicht blos die Harnabsonderung, eine Thatsache, die auch Herr Prof. Wollf in der Charité in Berlin beobachtet hat; sondern hat auch in beiden Fällen auf Qualitätsverbesserung des Urins wesentlich eingewirkt, wie diess durch die angeführten Resultate der chemischen Untersuchung erwiesen worden ist. Es ist demnach ohne Zweifel eins der wichtigsten Mittel bei der Cur der Harnruhr."

Bei der Frage, wie hätte ferner die Chemie zur Erkennung des Wesens des Diabetes und seine Behandlung mitzuwirken, scheinen mir zunächst folgende Aufgaben vorzuliegen: 1) Wird der Zucker in der That nicht schon im Blute gefunden? 2) Bildet er sich vielleicht schon bei der Verdauung? 3) Geht er vielleicht aus der krankhaften Veränderung einer andern organischen Substanz des Organismus hervor? 4) Wäre diess, welcher Stoff übte zunächst diese Veränderung aus? Würde vielleicht in der gestörten Verdauung ein Stoff gebildet, der analog der Diastase, einen thierischen Stoff, Schleim, Eiweiss u. dgl. in Zucker verwandelte, und dem auf den Grund seiner chemischen Eigenschaften, der chemische Theil der Therapie zunächst begegnen müsste? 5) Findet sich vielleicht unter den Extractivstoffen des diabetischen Harns, die jedenfalls einer besondern Untersuchung noch bedürfen, ein Stoff, der diese modificirende Wirkung hätte? Ich fand, dass ein reiner diabetischer Zucker die Wärme wie gewöhnlicher Zucker vertragen kann, während der mit Extractivstoff versetzt 80° R. nicht unzersetzt verträgt. 6) Ist die Prävalenz des Kochsalzes im diabetischen Harn constant? und ist speichelstoffhaltiger Schleim ein wirkliches Kennzeichen desselben? 7) Findet sich vielleicht der Harnstoff im Blute der Diabetischen als cyansaures Ammoniak, und bewirkt dessen Uebergang in kohlensaures Ammoniak, ohne als solches ausgeschieden werden zu können, die heftige Reizung der uropoetischen Organe (s. oben im Eingange dieser Abhandlung unter No. 5.).

Ueber das Wesen des Diabetes mellitus äussert Berndt

Folgendes, was mir für die weiteren physiologisch-chemischen Nachforschungen sehr wichtig zu sein scheint:

1) „Die Harnruhr beginnt mit einem fehlerhaften Chemismus in der Verdauung, der wahrscheinlich von einer fehlerhaften Thätigkeit der Magennerven, und einer fehlerhaften Absonderung der Verdauungssäfte eingeleitet wird, eine krankhafte Reizbarkeitsstimmung des Magens mit sich führt, und häufig einen eigenthümlichen, durch scharfe Säure bezeichneten Saburratzustand nach sich zieht. *)

2) Die vermehrte Urinabsonderung ist Folge des Digestionsleidens, und steht mit der alienirten Reizbarkeit, so wie mit der damit in Verbindung stehenden Trinkgierde, im ursachlichen Zusammenhange.

3) Die Zuckerbildung und der Mangel des Harnstoffs treten als Folgen des chemisch veränderten Digestionszustandes auf, der die Ausbildung einer eigenen, einen Mangel an Stickstoff im Blute anzeigenden Cachexie herbeiführt, auf welche die weitern Fortschritte der Krankheit sich gründen.“

---

6) *Ueber die Veränderung eines Brotes, welches wenigstens achtzig Jahre in einem Torfmoore gelegen hat,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

In einem Torfmoore der schwedischen Provinz Schonen

*) Ich bin sehr geneigt, es für eine Function des Nervus vagus zu halten, dass er das Kochsalz des thierischen Körpers (mit einer besondern Beziehung des Kochsalzes zum thierischen Organismus, zu dessen chemischer Thätigkeit, scheint mir im Zusammenhange das allgemeine Verbreitetsein desselben) für die nothwendigen chemischen Metamorphosen der ersten Säfte, zerlege in Salzsäure, die active Säure des Verdauungssafts, und in Natron (sich weiterhin mit Kohlensäure verbindend), welches mit dem Sauerstoff combinirt, die tiefern Veränderungen (Chylification, Sanguification) chemischerseits besorgt. Aus den quantitativen und zeitlichen Störungen dieser chemischen Function können verschiedene Veränderungen der Digestion entstehen. — Von den Intoxicationen durch giftige Substanzen, die durch Säuren zerlegt werden, hat man hin und wieder sehr verschiedene Angaben, ich glaube, dass diess wohl damit zusammenhängen kann, dass die Säurezeit des Magens eine periodische und abhängige ist. Ich verweise wegen des Weiteren auf die Einleitung in meiner gerichtl. policeil. Chemie.

wurden fünf schwedische Brote von der gewöhnlichen Form, aber von brauner, beinahe schwarzer Farbe, und brüchiger Structur gefunden. Eines davon kam in den Besitz eines hiesigen Naturaliensammlers, welcher mir einen kleinen Theil zur chemischen Untersuchung überliess. Die Uebersetzung des dem Brote beigegebenen Zettels lautet: Dieses Roggenbrot ist zugleich mit vier ähnlichen, eine Elle tief im Torfmoor auf dem Rittmeister-Wohnungsort des südl. Schonenschen Cavallerieregiments Borby im Juli 1806 aufgefunden, und man hat nach der genauesten Untersuchung erfahren, dass diese Brote wenigstens nicht später als im Jahre 1726 dahin gelegt wurden, weil der Moor seit der Zeit nicht gestochen (aufgenommen) worden war; somit ist dieses Brot wenigstens 80 Jahre alt, gerechnet von dem gegenwärtigen Jahre 1806.

Es schien mir wichtig zu erfahren, welche Veränderung die Brotsubstanz, das Mehl, denn es war entschieden ein wirkliches Mehlbrot *), unter jenen Umständen erlitten habe, und das Resultat mit dem Ergebniss der bekannten Braconnot'schen Untersuchung eines vermoderten Getreides zu vergleichen. Das letztere enthält 26,5 Ulmin oder Moder, 42,0 Moderkalk, verunreinigt durch phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, 30,0 kohliger Substanz, gewöhnliche Moderkohle, 1,5 Salzen (Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali, salpetersauren Kalk) und einer fettartigen Materie.

Es wurde ein kleiner Theil des Brotes zu Pulver zerrieben und auf den Ofen gelegt: es hatte sich ein wenig erweicht, und war etwas schwärzlicher geworden. Stark erhitzt gab es einen eigenthümlichen brenzlichen, etwas juchtenartigen Geruch, eingeäschert hinterliess es ein röthliches Pulver, was bis auf ein Geringes in Salzsäure auflöslich war. Salzsäure zog aus dem getrockneten Brotpulver etwas schwefelsauren Kalk und Eisenoxyd aus. Aetzkaliflüssigkeit löste bei längerer heisser Behandlung die Substanz reichlich und mit schwarzbrauner Farbe auf, kohlensaures Kali zog nur äusserst wenig, und zwar Humus, aus. Terpenthinöl färbte sich dunkelbraun und nahm beinahe die Hälfte auf, Weingeist löste keinen reichlichen An-

*) Dafür erkannte es auch Berzelius, als ich es in Bonn vorzeigte.

theil, färbte sich bräunlichgelb, trübte sich stark beim Erkalten, und gab bei Wasserzusatz einen gelblichweissen Niederschlag, der sehr langsam fiel. Wasser, selbst heisses, zog fast nichts als etwas Gips aus, und gab keine Spur von Reaction auf Jod. Das Pulver backte in dem kochenden Wasser zusammen.

Nach diesen vorläufigen Versuchen wurden folgende Resultate erzielt: 100 Theile des trocknen Brotes enthielten 16,8 in Weingeist auflösliches Harz a), 40 in Aether auflösliches Harz b) 2,2 wachsartige Substanz, 38 Moorkohle und Spuren von Humus, 3 Gips und Eisenoxyd. Das Harz a) war, durch Wasser gefällt, ein bräunlichgelbes Pulver, in kochendem Wasser geschmolzen, stellte es nach dem Erkalten eine feste, schwärzlichbraune Masse von der gewöhnlichen Harzbeschaffenheit dar; es löste sich in Aether, Terpenthin- und Anisöl leicht, etwas in Olivenöl auf, in Aetzkaliflüssigkeit zeigte es sich auflöslich; unauflöslich in Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, kohlensaurem Kali und verdünnten Säuren; concentrirte Essigsäure nahm nur wenig auf. Alle Auflösungen hatten eine hellbräunlichgelbe Farbe.

Eine concentrirte heisse Auflösung dieses Harzes setzte im Kalten einen nicht geringen Harztheil ab, unter langem Trübebleiben. Das Harz b) stellte, nach dem Abdestilliren des Aethers, welcher eine schwarzbraune Auflösung gab, eine schwarze, weiche Harzmasse dar, die aber nach dem Kochen in kohlensaurem Kali fest und spröde geworden war. Es verhielt sich gegen die angegebenen Auflösungsmittel wie a), mit dem Unterschiede, dass es sich in Weingeist nicht auflöste, und durch denselben gefällt werden konnte, dass es sich reichlicher durch Olivenöl extrahiren liess, unter dem gewöhnlichen Gebrauch der Aetzkaliflüssigkeit in dieser, selbst der heissen, unauflöslich war. Beide Harze zeigten sich fällbar durch Kalk, Baryt, deren Salze zum Theil, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze.

Die wachsartige Substanz wurde erhalten durch Behandlung der Brotsubstanz mit einer zureichenden Menge heissen Weingeistes und Erkalten; sie war schmuzig-gelbweiss, schmolz wie Wachs, doch etwas leichter, verbrannte unter fettigem Geruch, und zeigte sich im Wesentlichen mit den wachsartigen Substanzen (vielleicht auch mit

dem Fett des Bergöls von Tegernsee, oder der wachsartigen Substanz der Braunkohle, nach Bley, n. Jahrb. der Chem. und Phys. IX. 199) übereinstimmbar, obschon die geringe Menge keine umfassende Prüfung zuliess. Die Moorkohle blieb nach Behandlung des Brotes mit den geistigen und alkalischen Flüssigkeiten zurück; sie verhielt sich wie die bekannte. Das wenige, was die heisse Behandlung mit kohlensaurem Kali auszog, nachdem die entzündlichen Auflösungsmittel angewandt worden waren, wurde als Humus erkannt. Gips und Eisenoxyd wurden durch die Einäscherung des Brotes, zuletzt mit Ammoniaknitrat bestimmt.

Das Aetherharz gleicht am meisten dem Asphalt, oder auch dem Aetherharz des Glanzrusses, das Weingeistharz dem in Weingeist auflöslichen Antheil des gewöhnlichen Asphalts, und auch des Glanzrussharzgemenges; mit dem Retinasphalt hatten sie weniger gemein.

Es ist diese Brotveränderung gewissermaassen eine Epigenese, und gewiss hat sich die Brotsubstanz nicht in Harz, Moorkohle u. s. w. umgewandelt, wenngleich es theilweise geschehen sein könnte, sondern es ist die Substanz des Brotes (an und für sich unverändert) aufgelöst und verdrängt worden, während sich die oben verzeichneten Bestandtheile des Brotes, als Verwesungsreste von Pflanzen, der Brotform bedient haben. Diese Verwesungsreste sind zuweilen ein harz- und wachshaltiger Humus, wie es nach Sprengel die aus Erica vulgaris und tetralix, nach Saussure auch der von Rhododendron Chrysanthum gebildete ist; in jenem fand Sprengel 10 — 12 p. C. Harz und Wachs, und in einer schwarzen Dammerde von Eckerud in Schweden fand v. Pontin 8,75 p. C. Harz, das leicht zu einer pechartigen Masse von angenehmem aromatischen Geruch schmolz. Das, was der Brotsubstanz zunächst nachrückte, war wohl eben ein harzhaltiger und kohlenartiger Humus, den man oft auch todten oder unauflöslichen Humus nennt. Wahrscheinlich entstehen der Asphalt, die asphaltartigen Massen, und die Kohle der Moore aus dem Humus durch zunächst desoxydirende Einflüsse, sowie nach Saussure die Moor- oder Humuskohle, längere Zeit der Luft und dem Wasser ausgesetzt, in Alkali auflöslich, und daraus als saurer Humus durch Säu-

ren fällbar wird, wahrscheinlich doch zunächst durch oxydirenden Einfluss.

---

7) *Ueber die Reindarstellung des Betulins oder Birkencamphers,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Die Darstellung des Betulins schien mir noch verschiedener Versuche zu bedürfen, namentlich in Bezug auf eine Elementaranalyse des Betulins, die es doch durchaus rein fordert. Es ist bekannt, dass es zuweilen in schönen, äusserst leichten krystallinischen Fäden wolleartig aus der trockenen Birkenrinde hervorschiesst, wenn sie erhitzt wird. Obwohl das Gewicht einer solchen Betulinefflorescenz höchst gering ist, so gehört doch auch zur letzteren ein besonders günstiger Zufall. Ich versuchte aus der vollkommen getrockneten und zerkleinerten Rinde, nach Art der Benzoesäuresublimation aus Benzoe, Betulinsublimat zu erhalten, aber vergebens; ich legte die trocknen Rindenrollen um eine eiserne Röhre, befestigte sie mittelst Drath, und rotirte diese über Kohlenfeuer nach Art des Kaffeebrennens bei verschiedener Erhitzung; lag die innere Seite um das Eisen, so efflorescirte etwas Betulin daran, umgekehrt ging es fast gänzlich verloren. Für die Extractionsmethode *), die man jedenfalls wählen muss, wenn man grössere Quantitäten Betulin darstellen will, macht die Zähigkeit der Rinde eine grosse Schwierigkeit, diese behält sie auch beim besten Austrocknen über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure, desgleichen erreicht man durch Benutzung mit Gummiauflösung und Trocknung die Pulverisirbarkeit nicht, eben so wenig büsst sie durch starkes Stampfen und Pressen ihre Zähigkeit ein. Endlich glückte mir die Pulverisirung so, dass ich die im Bäkkerofen getrocknete Rinde, als dicht zusammengewickelte Rolle in die Faust gepresst, auf einem flachen Reibeisen von Weiss- oder Messingblech zerrieb, und die feinen Theile davon absiebte.

*) Eine solche hat auch Owen Mason angegeben (Berzel. Jahrsb. 12 p. 242), die jedoch nur ein Präparativ der Reindarstellung genannt werden kann.

Als Extractionsmittel habe ich verschiedene geprüft: Aether, Essignaphtha, Alkohol, Spiritus rectificatissimus und rectificatus. Das beste Auszugsmittel ist der Spiritus rectificatissimus; heiss angewandt, und im Kochen löst er mehr auf, als ein bis 30 — 40° heisser, absoluter Alkohol. Besondere Versuche hatten gezeigt, dass die Auflösungskraft des Weingeists mit dem Zusatz von Wasser für das Betulin schnell abnimmt, woher auch wohl die Angabe entstanden sein mag, dass der Weingeist nur wenig Betulin auflöse. Um die Rinde bequem, schnell, vollkommen und ohne Verlust von Weingeist zu erschöpfen, bediene man sich eines einfachen Apparats, wie ich ihn nach diesem Artikel unter einer besondern Ueberschrift beschreiben werde, dabei bedarf es auch keiner besondern Auspressungsvorrichtung. Den spirituösen Auszug destillirt man bis zur vollkommenen Wiedergewinnung des Weingeists ab, bringt darauf den gelblich weissen Rückstand von unreinem Betulin, über welchem eine bräunlichgelbe Flüssigkeit a) steht, auf ein feines leinenes Seihetuch, presst die Masse aus, trocknet sie wieder, und löst sie dann in dem abdestillirtem Weingeist, dem man $1/3$ — $1/2$ Aether zusetzt, auf. Dieser Auflösung wird etwas sehr fein geriebenes Bleiacetat zugefügt, und dieselbe dann eine Zeit lang im Sandbade digerirt; hierdurch wird die Betulinauflösung fast wasserklar, während sich ein gelblicher Niederschlag b) bildet, darauf wird die Flüssigkeit unabfiltrirt noch mit etwas frisch erhitzter Thierkohle ein Weilchen digerirt. Die nun abfiltrirte Betulinauflösung wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in wenigem Wasser so lange versetzt *), als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Blei erfolgt, darauf sorgsam filtrirt, das Filtrat mit destillirtem Wasser reichlich verdünnt, der Niederschlag als reines Betulin abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, und der Aether und Weingeist durch die Destillation wieder erhalten. Höchstens enthält das so dargestellte Betulin noch geringe Spuren Harz, die man für die Anwendung des Betulins zur Elementaranalyse so umgeht, dass man der alkoholischätherischen Auf-

*) Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die bleisalzhaltige alkoholische Betulinauflösung würde eine fortwährende Bewegung der Flüssigkeit fordern, denn sonst geschieht die Schwefelbleibildung nur immer örtlich beschränkt.

lösung allmählig Wasser zusetzt *), und die ersten Fällungen benutzt, oder auch das Betulin durch sehr ruhige und allmählige Verdampfung mittelst Chlorcalcium, in einer nicht weithalsigen Flasche krystallisiren lässt, wobei das Harz bis zuletzt aufgelöst bleibt.

Aus 100 trockner pulverisirter Birkenrinde (Bast) wurden 10 — 12 reines Betulin erhalten. Die betulinlose Rinde gab beim Erwärmen wenig Birkengeruch, war zwar noch locker und voluminös, doch konnte sie nach dem Trocknen gestossen werden; das Betulin und ein Weichharz sind die Ursache der Zähigkeit der Rinde.

Die bräunliche Flüssigkeit a) wurde filtrirt und destillirt; das Destillat roch angenehm nach erhitzter Birkenrinde. Der wässerige braune Rückstand setzte unter dem Evaporiren ein braunes harziges Pulver c) ab, so dass die zuletzt überstehende Flüssigkeit d) wenig aufgelöst enthielt; sie reagirte sehr merklich sauer und schmeckte bitter; die Säure war nicht flüchtig, und es zeigte sich auch in einem besondern Destillationsversuch der zerkleinerten Birkenrinde mit Wasser und Phosphorsäure, dass sie keine flüchtige Säure enthalte; es ging ein fast ganz geruchloses indifferentes Destillat über. Die Flüssigkeit d) verhielt sich also: sie färbte Eisenchloridauflösung sofort röthlich, wurde nicht gefällt durch Bleiacetat, nur wenig durch Silbernitrat, der Niederschlag war bräunlichgelb; Chromsäure zeigte sich auch im Kochen indifferent; mit Goldauflösung gekocht, liess sie ein gelbes Pulver fallen; mit Quecksilberoxydulnitrat versetzt, entstand zuerst ein weisser Niederschlag, der sich aber bald in einen grauen verwandelte, und beim Erhitzen schied sich ohne Brausen ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxydul ab. Beim Eindampfen färbte sich die Flüssigkeit bräunlichgelb, und entwickelte dabei einen angenehmen Birkengeruch. Ich vermuthe nach diesem, dass die Birkenrinde eine eigenthümliche, der Chinasäure sich anschliessende Säure enthalte, die von einem bittern Extractivstoff schwer zu befreien ist. Eine fortgesetzte Destillation des entweingeisteten a)

*) Werden 2 — 3 Th. Wasser zur alkohol. Betulinauflösung gesetzt, so fällt dieses völlig nieder, die überstehende Flüssigkeit sieht schwach milchicht aus, wird aber durch Erhitzen klar, und auch die letzten Spuren Betulin fallen dann nieder.

liess kein betulisch riechendes Wasser übergehen, sondern der Geruch blieb bei dem Harz (und Extractivstoff) zurück, woraus c) bestand. Gewiss enthält der Birkenbast auch etwas eines Stearoptens, welchem der angenehme betulische Geruch eigentlich angehört, es gelang mir aber nicht, es deutlich zu isoliren. Es spricht dafür, dass das erste Destillat von a) beim langsamen Evaporiren über Chlorcalcium sich weisslich trübte, und weisse Flocken absetzte, die den angenehmen Birkengeruch besassen, dass ferner die Destillation mit etwas (schwacher) Kalilauge, ein Wasser von demselben Birkengeruch gab, welches mit Quecksilberoxydulnitrat, Silbernitrat, Goldchlorid (und etwas Alkali) erhitzt, diese Salze reducirte, wie es auch jenes Destillat schon that. Betulinhaltiges Wasser verhielt sich nicht so. Das Harz c) löste sich in Weingeist zu einer schön braunen Tinctur auf, welche Bleiacetat stark fällte; Wasser trübte die Auflösung nur wenig, und diese wässerigspirituöse Auflösung zeigte sich indifferent gegen Eisenoxyduloxydsulphat. Wieder evaporirt und mit kochendem Wasser behandelt, wobei die Masse zusammenbackte, entwickelte sich ein im Wasser auflöslicher geringerer Antheil e) und darin auflöslicher grösserer Antheil f).

Die Substanz e) verhielt sich folgendermaassen: bitterer chlöser Geschmack und Geruch; gegen Eisenoxyduloxydsulphat, neutrales und basisches Bleiacetat, Silbernitrat, Ammoniak, Barytwasser, Reactionspapiere indifferent. Der Antheil f), von betulischem Geruch, verhielt sich in der spirituösen Auflösung fast ebenso; nur das Eisensalz gab einen grünlichbraunen und braungelben, jedoch unbedeutenden Niederschlag; mehrmalige Abdampfungen und Wiederauflösungen veränderten f (und auch e) so, dass der Weingeist immer einen stärkeren Rückstand liess.

Das Auswaschwasser von c) schmeckte bitterlich, etwa wie Chinadecoct, färbte das Eisenoxyduloxydsulphat erst schmuziggrün, liess dann gelblichgrüne Flocken fallen, wurde klar, und erschien schön dunkelzeisiggrün; mit Bleiacetat gab es eine gelblichgraue Fällung; verdampft gab das Wasser eine gelblichbraune, angenehm nach Birkenrinde riechende, leicht pulverisirbare Substanz, die an der feuchten Luft zum Theil zerfloss, wieder aufgelöst in Wasser, was nun nicht völlig geschah, gab

es mit dem Eisensalz nur eine schwache, grünlichgraubraune Trübung und Fällung, wirkte auf basische Blei- und Silberauflösung fast gar nicht, während der zerflossene Antheil diese Reagentien reichlich fällte. Der Niederschlag b) wurde in diabetischem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt; das von dem klar durchlaufenden Wasser abfiltrirte, bräunlich gefärbte Schwefelblei gab mit heissem Weingeist eine bräunlichgelbe Tinctur, aus der sich beim Erkalten eine weisslich körnige Substanz abschied, darauf wurde sie noch mit Aether und heissem Terpenthinöl behandelt: es sind drei verschiedene Harze, die der spirituösen und ätherischen Ausziehung sind gelblich weiss, schmelzen schwierig, entwickeln beim Schmelzen einen eigenthümlichen fettigen Geruch, das Harz der ätherisch öligen Ausziehung ist braun; schmilzt leichter, und hat den gewöhnlichen Harzgeruch. Sehen wir das Betulin als Stellvertreter des Chinins an, so zeigt die Birkenrinde viel Analoges mit den Chinarinden. Zu einer genauen und naturgemässen Untersuchung der Rinden, namentlich in Bezug auf die Extractivstoffe derselben, dürfte wohl gehören, dass man die Extractionen, Filtrationen u. s. w. in einer nicht oxydirenden Atmosphäre mache.

---

8) *Primelstearopten, Primulin, Primelkratzstoff und Aurikelstearopten,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Für die Physiologie der Pflanzen und deren medicinische Bedeutung ist die Darlegung der generischen und speciellen chemischen Differenzen ganz besonders wichtig und in die phytochemischen Ergebnisse wird desto mehr Klarheit und Zusammenhang kommen, je mehr nähere organische Körper entdeckt und nach ihren innern und äussern Verhältnissen erkannt werden. Was die Natur erzeugt, hat eine so innige Verkettung, dass nur das Lückenhafte in unsrer Kenntniss von den organischen Stoffen die Verwirrung erzeugen kann, vor welcher sich manche fürchten. Wie gar sehr hat die vervollkommnete, gewissenhaft gehandhabte Elementaranalyse das chemische System der organischen Stoffe aufgeklärt! Dieser ein reines Material zu

liefern, ist eine wichtige, unerlässliche Aufgabe bei der Zerlegung organischer Körper.

1) *Untersuchung der Wurzel von Primula veris.* Die noch frischen Primelwurzeln riechen, besonders beim Zerschneiden und im Frühjahr, alliös-fenchelartig. Wird darüber Wasser abdestillirt, und dieses in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, so setzen sich zarte weisse Nadeln ab, welche jenen Geruch und alle Eigenschaften eines Stearoptens haben. Eläopten enthält das Wasser nicht. Die im Spätherbste aus der Erde genommenen Wurzeln enthalten bei weitem weniger Stearopten. Sowohl das wässerige als auch das spirituöse schwachbraune Infusum hat einen bitterlichen, kratzenden Geschmack. Bei der allmähligen Verdampfung des spirituösen in der Kälte hatten sich einige kleine prismatische, theilweise übers Kreuz liegende weisse Krystalle abgelagert, welche etwas bitterlich und in den tieferen Partieen des Schlundes kratzend schmeckten, in Wasser und Brennspiritus sich auflösten, erhitzt zuerst schmolzen, und sich dann wie ein azotloser Körper verhielten, ohne Unverbrennbares zu hinterlassen. Die wässerige Auflösung war gegen die Reactionspapiere, neutrales und basisches Bleiacetat, Silbernitrat indifferent, die spirituöse gab Trübungen und Fällungen damit. Es ist mir lieb, dass ich mich nicht gleich des Saladin'schen Arthanitins in der Cyclamen- und Primulawurzel erinnerte; ich hätte es sonst vielleicht bei dem Primelstearopten bewenden lassen.

Die auf Stearopten benutzten Primelwurzeln wurden im Wasserbade getrocknet, mit Brennspiritus heiss extrahirt; dieses Extract wurde evaporirt, und in die Kälte gestellt: es wurde zu einer schmierig-krystallinischen Masse, von eigenthümlichem süssem, fenchelartigem Geruch (eine auf einem Uhrglase mittelst Schwefelsäure eingetrocknete Probe hatte doch eine Menge Sternchen von gelblichweissen Krystallen ausgeschieden); diese wurde nun mit 90 p. C. Weingeist und etwas Knochenkohle behandelt, filtrirt und evaporirt: der Rückstand blieb doch schmierig, langsam eingetrocknet, erschien er geléeartig, und roch wie Seifenspiritus a). Eine weitere Reinigung wurde mittelst Bleizuckerauflösung und Bleiessig versucht, welche beide, besonders letzterer, reichliche weisse Niederschläge gaben, während jener krystallinische indifferente Stoff in der

Auflösung blieb, ihn aber beim Verdampfen noch immer nicht rein gab. Weitere Versuche, deren specielle Angabe weitläuftig heissen würde, zeigten folgenden als den geeigneten Weg, den krystallisirbaren indifferenten Stoff der Primelwurzel vollkommen rein darzustellen. Der wässerige Auszug wird im Wasserbade verdampft und eingetrocknet bis zu einer pulverisirbaren holzbraunen Masse, was ganz wohl gelingt, darauf mit 86 — 90procentigem Weingeist mehrmals extrahirt, wobei eine grosse Menge von b) zurück bleibt, dann unter einer Glocke mittelst Chlorcalciumpulver in der Kälte allmählig verdampft; hierbei fallen reichlich schmuzigweisse, körnig-krystallinische Theilchen nieder; ein geringer Zusatz von Aether befördert die Ausscheidung. Das Ausgeschiedene wird zwischen weissem Fliesspapier ein wenig gepresst, dann in Weingeist von jener Concentration aufgelöst, demselben etwas basisches Bleiacetat (oder auch kohlensaures Blei) hinzugesetzt, und damit eine Zeit lang heiss behandelt. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, durch Schwefelwasserstoffgas von Blei gereinigt, darauf langsam verdampft, und zur langsamen Krystallisation gestellt. Nur der letzte Ausschuss zieht sich noch ins Gelbliche. Ich nenne diesen Stoff *Primulin.* Aus wässerigem Weingeist krystallisirend, erscheint es in Häufchen von sich nicht selten übers Kreuz legenden, kaum durchsichtigen Nadeln; aus der weingeistigen Auflösung schiesst es gewöhnlich in mattglänzenden, krystallinischen Körnern an, die sich zart zusammengruppiren; es ist geruch-, geschmack- und farblos, zeigt in seinem chemischen Verhalten nichts Polares, so dass es auch, vollkommen rein dargestellt, die Metallsalze nicht fällt, es löst sich in Wasser sehr leicht, ziemlich leicht in wässerigem Weingeist, nicht ganz leicht in stärkerem Weingeist, wenn er nicht heiss ist, äusserst wenig in heissem, und gar nicht in kaltem Alkohol und in Aether auf. Im Feuer verhält sich das Primulin wie oben angegeben. Hiernach gehört das Primulin zu jener merkwürdigen Reihe von indifferenten Pflanzenstoffen, die man krystallisirbare Extractivstoffe genannt hat, die aber wohl einen besondern Namen verdienen. — Saladin (Journ. de Chem. méd. 1830. Juill. 418; Fechner Rep. d. org. Chem. II. p. 251) fand nur wenig Arthanitin in der Wurzel von Primula veris, und zwar nicht wie im Cyclamen europaeum mit freier

Aepfelsäure, sondern mit einer in Alkohol auflöslichen, in Wasser, selbst gesäuertem, unauflöslichen, durch Bleiessig nicht fällbaren Materie von gummigem Aussehen in Verbindung. Eine mehrmals wiederholte chemische Behandlung der Primelwurzel, die ich mit aller Genauigkeit angestellt habe, hat mir *diesen* Stoff nicht gezeigt; was dem Primulin, nach meiner Untersuchung, so stark anhängt, ist der kratzende, seifenartige Extractivstoff a), s. weiter, welcher sich im Alkohol nur zu geringen Theilen, in Wasser u. s. w. aber äusserst leicht auflöst. Nach Saladin haben Buchner und Herberger (Buchner's Rep. 37. p. 36.; Fechner a. a. O.) das Arthanitin, von ihnen Cyclamin genannt, aus dem Cyclamen europ. geschieden und untersucht. Das Cyclamin löst sich nach ihnen erst in 500 Theilen Wasser, aber leicht in Alkohol auf, wird durch Galläpfeltinctur gefällt; diese Auflösung hat nach Saladin einen ausnehmend scharfen, bittern, besonders im Schlunde spürbaren Geschmack, nach den Andern, die übrigen Eigenschaften bestätigend, einen kaum bittern, dagegen äusserst scharfen und kratzenden Geschmack.

Wie man sieht, sind diese Eigenschaften mit denen des von mir geschiedenen Stoffs aus der Primelwurzel unverträglich. Es enthält dieselbe noch ausser dem Primulin einen im Wasser und zwar schaumig, und Weingeist leicht auflöslichen, aus der weingeistigen Auflösung durch Digestion mit basischem Bleiacetat scheidbaren (im Wasser ist der Niederschlag leicht auflöslich), und wie die Genannten angeben schmeckenden Stoff (er riecht etwas scharf und seifenspiritusartig), der mit vollem Recht zu der Reihe von eigenthümlichen bittern kratzenden Extractivstoffen gehört, und am meisten ähnlich dem der Polygala Senega ist, welcher von Trommsdorf (s. dess. N. J. 24. St. 2. p. 22, Fechner, a. a. O. p. 251) untersucht worden ist; doch wird dieser Primelkratzstoff durch Galläpfeltinctur nicht gefällt, worin er dem Saponin gleicht; es fragt sich, ob der Kratzstoff der Polygala Senega rein genug war. Wenn von diesem Kratzstoff dem Primulin noch etwas anhing, was die Darstellungsmethoden von Saladin, Buchner und Herberger nicht hindern würden, so schmeckt dasselbe allerdings bitterlich und kratzend. Wäre nicht die Unauflöslichkeit jenes das Cyclamin in der Primelwurzel begleitenden Stoffs in Wasser ausgesprochen, so liesse sich annehmen, dass der Kratzstoff die Differenz verursachte; da

dieser aber das Gegentheil der obigen Eigenschaft besitzt, so bleibt mir, der ich meiner Untersuchung alle Aufmerksamkeit gewidmet habe, nur übrig anzunehmen, dass Saladin das Arthanitin in der Primelwurzel nur obenhin verfolgt habe, wie es auch seine Notiz über den Fenchelgeruch der Primelwurzel anzudeuten scheint, und ich bemerke auf den Grund meiner Versuche, dass das Arthanitin oder Cyclamin, dessen Reindarstellung den Genannten noch nicht ganz gelungen sein dürfte, nicht in der Primelwurzel ist, sondern dass diese einen eigenthümlichen indifferenten krystallisirbaren Stoff enthält, den ich *Primulin* nenne, ausserdem einen *scharfen kratzenden Bitterstoff*, so wie Pflanzenschleim, Gummi, welche den Niederschlag b) ausmachten und einige andre gewöhnliche und allgemein verbreitete nähere Pflanzenstoffe enthält. Würde auch späterhin nachgewiesen, dass das *reine* Cyclamin mit dem Primulin identisch wäre, so wäre es doch, der Bezeichnung Primulaceen gegenüber, passender, *Primulin* zu sagen.

In den Primelstengeln und Blättern zeigte sich keine Spur Primulin und Primelkratzstoff. Nach Folchi (Geiger's Magaz. 34. 147) wirkt der scharfe, brennende Stoff der Polygata virginica, der dem Primelkratzstoff sehr nahe steht, zuerst auf die Fibern des Magens und secundär auf die naheliegenden Organe der Brust und wird von demselben als auflösendes Mittel bei chronischen Phlegmasien der Lungenschleimhaut empfohlen. Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich hinsichtlich der Primelwurzel eine ähnliche Wirkung ergeben, und ich glaube, dass bei der nicht grossen Häufigkeit des Vorkommens von kratzendem Extractivstoff, die Primelwurzel eine neue ärztliche Berücksichtigung verdiente. Das Uebrige der Pflanze ist allerdings nicht heilkräftig zu nennen, man gebraucht mitunter noch die Blüthen in einem Theeaufguss gegen leichte Brust- und Unterleibsübel durch Erkältung.

2) *Untersuchung der Wurzeln von Primula Auricula.* Die vorige Untersuchung führte mich zu der von Aurikelwurzeln. Schneidet man im April oder Mai solche der Länge nach entzwei, so entwickelt sich ein ganz starker Geruch eigenthümlicher Art; er gehört einem Stearopten an, welches sich besonders in den und um die bräunlichen harzreichen Partikeln der Wurzel, welche sich gewöhnlich bis zum Blätteransatz hinziehen, und in der Mitte

nicht selten einen Canal bilden, aufhält. Bei der Destillation mit Wasser geben diese Wurzeln ein zuerst milchichtes, dann etwas weisslichtrübes Destillat, aus welchem sich beim Erkalten ein Haufwerk von prismatischen, durchsichtigen, farblosen Krystallen absetzt, welche zum Theil auch den Retortenhals bedecken. Es ist diess das Aurikelstearopten. Man erhält auch etwas davon, wenn man die zerkleinerten Wurzeln ohne Wasser im Chlorcalciumbade destillirt. Aus einigen Pfunden Aurikelwurzeln erhält man im Mai einige Quentchen Stearopten, im Herbste viel weniger. In der Regel gingen mit den Stearoptenkrystallen einige gelblichröthliche Tröpfchen über, die ein Mal zu Kügelchen erstarrten, ein ander Mal längere Zeit flüssig blieben. Werden diese sammt den Stearoptenkrystallen in Weingeist aufgelöst, und die Auflösung hingestellt, so krystallisirt zuerst ein vollkommen weisses, zuletzt ein etwas röthliches Stearopten. Unter günstigen Krystallisationsumständen, von denen ich an einem andern Ort besonders reden werde, krystallisirt das Aurikelstearopten in 6 — 10''' langen und 2 — 3''' breiten durchsichtigen einfachen Prismen des ein und eingliedrigen Systems. Es riecht das Aurikelstearopten stark und eigenthümlich angenehm, etwa zwischen dem schwächern Geruch der Pfeffermünze und dem starken der Aurikelblumen, und hat sonst alle Eigenschaften, die es als Stearopten bezeichnen lassen.

Nun wurde auch auf ein Primulin und einen Kratzstoff in der Aurikelwurzel geforscht, aber diese fanden sich nicht. Das Decoct schmeckt bitterlich, aber durchaus nicht scharf und kratzend; es enthält Extractivstoff, Gummi und Pflanzenschleim, und giebt beim Verdampfen ein stark schwarzbraun gefärbtes Extract. Ebenso wenig enthalten die Blätter der Pflanze jene Stoffe. Es zeigt sich also eine ziemlich auffallende Mischungsverschiedenheit.

Jene rothe Substanz des Aurikelstearoptens, der Geruch derselben stand zwischen diesem und dem Tabaksempyreuma, wurde im Wasserbade destillirt: es sublimirte sich reines Aurikelstearopten, und in der Retorte blieb ein rothbrauner, harzartiger Rückstand; da er im Wasserbade unverändert sich zeigte, wurde er über freiem Spiritusfeuer vorsichtig destillirt: was zurückblieb verhielt sich wie ein Harz, welche spirituöse Auflösung nicht durch neutrales, wohl aber durch basisches Bleiacetat

fällt wurde; die übergegangenen weissen Dämpfe hatten sich
 klaren, farblosen Tropfen condensirt, die bald auf dem Was-
r schwammen, bald darin untersanken, den Geruch des obi-
en Stearoptens, doch weniger angenehm, hatten. Die Tropfen
onnten zuweilen lange ohne Erstarrung beharren, sowie sie
ber geschüttelt oder berührt wurden, erstarrten sie, dasselbe
eschah, wenn die noch warmen Tropfen plötzlich erkaltet
urden. Als etwas von dem obigen Aurikelstearopten genom-
nen, in heissem Wasser geschmolzen wurde, wobei es auch
in Mal auf dem Wasser schwamm, ein andres Mal untersank,
nd dann langsam und ruhig abgespült wurde, blieb es eben-
alls flüssig. Diese Erscheinung ist der verwandt, welche man
m Phosphor und einigen andern Körpern wahrgenommen hat.
Ich hoffe im künftigen Jahre von diesen organischen Stof-
fen so viel darstellen zu können, dass Elementaranalysen da-
mit angestellt werden können; einstweilen möge die Bekannt-
schaft mit denselben und der Methode der Reindarstellung ge-
nügen. Zur Darstellung einiger Grane Primelstearopten muss
man schon 1 — 2 Pfund Primelwurzeln verwenden; an Primu-
lin und Kratzstoff sind dieselben weniger arm, als man nach
Saladin vermuthen sollte.

---

9) *Untersuchung eines stinkenden Thons und Zuckers von einer Zuckerraffinerie,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Der Thon hatte mehrmals zum Decken des Zuckers ge-
dient, diesem einen beim Reiben, besonders beim Erhitzen, sich
entwickelnden eigenthümlichen, unangenehmen Geruch (s. unten)
rtheilt. Mit der Bitte um eine chemische Untersuchung und
ngabe der dem Uebelstande begegnenden Mittel, berichtete die
andlung an mich im Wesentlichen Folgendes: „Schon seit ei-
ger Zeit hat sich in unsrer Siederei der üble Umstand ereig-
et, dass die zum Decken des Zuckers benutzte Thonerde einen
blen, stinkenden Geruch, der sich dem Zucker mittheilt, und
sonders dann in diesem wahrzunehmen ist, wenn er einige
unden einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, angenom-
en hat, den wir zu beseitigen bisher vergebens bemüht wa-

ren. Die bisher Statt gefundene Behandlung dieser Thonerde war folgende: wenn sie ihre völlige Wirkung zum Weiss des Zuckers geleistet hat, und sich im lufttrocknen Zustande befindet, wird sie abgenommen, und so geschichtet aufgestellt, dass ihre völlige Trockenheit im Sommer durch Luftzug, im Winter durch Bodenheizung bewirkt wird. Die bis zum Klingen trocknen Thonscheiben werden nun in grossen tannenen Bottichen mit Flusswasser wiederholentlich gewässert und mit einem Tragstecher durchgearbeitet. Wird das über der Thonmasse stehende Wasser endlich schon durch Sedimentirung klar, so wird jene mittelst eines Reibebesens durch ein kupfernes Sieb gerieben und dann auf den Zucker getragen.“ Der Bericht lautet weiter: „Wenngleich nun auch ein solches Verfahren nach unserm Dafürhalten eine völlig gereinigte Erde liefern müsste, so fanden wir leider doch immer das Gegentheil und kamen auf den Gedanken, diesem Uebel durch auflösende Mittel entgegen zu arbeiten. Wir wässerten die Thonerde mit pottaschehaltigem Wasser und weiterhin wurde derselben noch Sand hinzugesetzt, um ihre Reinigung zu befördern; aber beides war ohne Erfolg. Ferner machten wir die Bemerkung, dass neue, frische Thonerde nach einmaligem Gebrauch einen sauern Geruch angenommen hatte, was die Vermuthung erzeugte, dass durch oxydirenden Einfluss der üble Geruch entstehe, worauf wir feingesiebten Marmor zwischen die auszuwaschende Thonerde streuten, was eine gute, jedoch auch nicht vollgültige Wirkung spüren liess. Aus diesen angeführten Umständen wird erhellen, dass die fragliche Thonerde nur durch irgend einen chemischen Process geruchfrei und brauchbar gemacht werden kann, weswegen wir uns denn erlauben, sowohl von der gedachten Erde als auch von dem damit gedeckten Zucker eine Probe zur näheren Prüfung zu überreichen,“ u. s. w.

Nachdem dargethan worden, dass die noch unbenutzte Thonerde der Umgegend kein Schwefeleisen enthielt, — wurde die

1) benutzte, übel riechende Thonerde mit destillirtem Wasser heiss ausgezogen: das evaporirte Filtrat, welches heiss jenen üblen, dem einer alten käsehaltigen Butter ziemlich ähnlichen Geruch, obwohl nur schwach, entwickelte, stellte eine gelbliche, durch Chlorcalciumgehalt zerfliessliche Masse dar; sie wurde mit Kalibitartrat und etwas Wasser gemengt, wo-

durch schon jener üble Geruch sehr stark wurde, und im Wasserbade destillirt, wobei eine sauer reagirende wie angegeben riechende Flüssigkeit erhalten wurde. Die Erde wurde

2) extrahirt mit Alkohol, der etwas mehr aufnahm als das Wasser; das auf vorige Weise erhaltene Destillat von ähnlichen äusseren Eigenschaften wurde durch Bleiacetat nicht getrübt, wohl aber durch Quecksilberoxydul- und Silbernitrat, und zwar weiss, getrübt, ohne aber den üblen Geruch zu verlieren. Wurde das mit dem Quecksilbersalz versetzte Destillat erhitzt bis zum Kochen, so wurde es graulich trübe, und schied ein schwärzlich-graues, lockeres Pulver ab, was jedoch nicht durchgehends metallisches Quecksilber war, was, wie ich immer gefunden habe, bei der reinen Ameisensäure so charakteristisch ist.

3) Das Destillat von 1 und 2 wurde einzeln mit Chromsäure, Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure versetzt: der üble Geruch wurde wenig beeinträchtigt, selbst nicht nach einigem Erhitzen; dagegen verlor er sich durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure.

4) Die fragliche Thonerde wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei wieder jener Geruch stärker hervorkam, und im Wasserbade destillirt. Es verhielt sich das Destillat gegen obige Reagentien wie angegeben, doch zeigte sich deutlich ein Gehalt an Ameisensäure; das mit Silbernitrat versetzte beschien diess Mal die Sonne: Flüssigkeit und Niederschlag wurden sehr bald bräunlich bis schwarz. Ein mit Natroncarbonat übersetzter Destillat-Antheil wurde abermals destillirt: das Abgezogene färbte Silbernitrat am Licht bald röthlich, hatte aber sonst kaum jenen Geruch; dieser fehlte auch dem Retortenrückstand, entwickelte sich aber beträchtlich, sobald er mit einer Säure versetzt wurde.

5) Das auf obige Weise erhaltene stinkende Destillat verlor mit zuvor erhitzter Knochenkohle gemengt und filtrirt vollständig den üblen Geruch.

6) Das mit Ammoniak gesättigte sauer reagirende Destillat gab beim Erwärmen noch etwas von jenem Geruch aus, und entwickelte ihn mit einer Säure versetzt, sehr merkbar.

7) Jene unter 2) angegebenen Reactionen rührten entschieden von einem Gehalt an Salzsäure her, welche durch die

Weinsteinsäure entwickelt wurde, und ein besondrer Destillationsversuch von Chlorcalciumauflösung mit Weinstein und Weinsteinsäure zeigte, auch, dass diese Säure jene Verbindung bei der Erhitzung zerlegen könne —, wie es auch schon nach Affinitätsverhältnissen rücksichtlich der Flüchtigkeit der Salzsäure zu erwarten war. Chlorcalciumauflösung und Weinsteinsäure bleiben in der gewöhnlichen und nicht besonders erhöhten Temperatur indifferent, sowie aber die Erhitzung bis zum Sieden kommt, zeigt sich sofort die Entwickelung der Hydrochlorsäure, sind beide concentrirt, so geschieht sie auch schon weit unter dem Sieden. Beim Verdampfen bleibt eine (saure) gummiartig eintrocknende an der Luft zerfliessliche Salzmasse, welche ein Doppelsalz enthalten dürfte, ähnlich dem von Kalkacetat und Calciumchlorid.

8) Das salzsäurehaltige Destillat wurde nun mit Silbersulphatauflösung versetzt, das Chlorsilber abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade abgebrochen destillirt, so dass vier Destillationstheile erhalten wurden; sie verhielten sich alle gleich: sie reagirten sauer, rochen wie oben angegeben, fällten Gold -, Silber -, Quecksilber - und Bleisalze nicht, brachten aber in dem zweiten bei längerem Stehen eine röthliche Färbung hervor. Das Destillat wurde abermals mit Natron gesättigt, darauf evaporirt, mit feuchter Weinsteinsäure versetzt, und im Wasserbade destillirt: es blieb derselbe Geruch. Es konnte diese Säure mit keiner andern besser verglichen werden, als mit der gewöhnlichen Lampensäure, mit der sie alle Eigenschaften bis auf den eigenthümlichen Geruch und den Mangel (?) der Fähigkeit, das Goldsalz zu reduciren, theilt.

Die unter 4) angegebene Ameisensäure war Product aus dem noch im Thon restirenden Zuckerantheil durch die Einwirkung des Eisenoxyds, des Thons und der Schwefelsäure, wie ein besondrer Versuch lehrte. Von dieser Ameisensäure-Bildung werde ich an einem andern Ort sprechen.

Es konnte aus einer grossen Masse Thon nur eine sehr geringe Menge jener Gährungssäure erhalten werden, und der Zweifel, den die Lampensäure noch immer trifft, nämlich ihre Eigenthümlichkeit, begegnet uns auch hier. Jedenfalls entwickelt sich die in Rede stehende stinkende Substanz, ich nenne sie einstweilen Gährungssäure, durch eine langsame, durch obige

12) *Ueber die Verflüchtigung der Magnesia durch Hitze,*

vom

Professor DAUBENY.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 406.)

Nach von Buch muss kohlensaure Magnesia durch vulcanische Wirkung sublimirt worden sein, obgleich, nach Herrn Daubeny's Meinung, Chemiker kaum zugeben würden, dass eine solche Erscheinung mit den bekannten Eigenschaften dieser Erde verträglich sei.

Eine auffallende Thatsache, welche die Richtigkeit der Meinung von Buch's bestätigt, kam dem Professor Daubeny in Italien vor. Er besuchte einen Ort, wo sich eine obere Schicht von Lava, die Höhlungen enthielt, befand. In einer derselben entdeckte ein Engländer, der in der Gegend wohnte, eine grosse Menge kohlensaure Magnesia, und Professor Daubeny selbst bemerkte eine geringe Menge von derselben Erde, welche die äussere Oberfläche der Lava bedeckte. Hier ist es schwierig zu begreifen, auf welche Weise sich diese Substanz in den Höhlungen oder der Oberfläche der versteinerten Lava ansammeln konnte, wären sie nicht zuvor von der Hitze verflüchtigt worden.*)

(Dr. Dalton machte die Bemerkung, man könne es gar nicht bezweifeln, dass kohlensaure Magnesia verflüchtigt werden könnte, da Dr. Henry ihm gesagt habe, dass immer eine Menge von dieser Substanz verflüchtigt würde, wenn die Hitze bis über einen gewissen Punct stiege.)

*) Andre, diesen Gegenstand betreffende Umstände sind in der vorigen Nummer des Phil. Mag. S. 316 angegeben.

13) *Tabelle um aus rauchender Schwefelsäure von 1,860 durch Mischen mit Wasser Säure von beliebiger Stärke zu erhalten,*

von

E. F. Anthon.

Theile Schwefels. von 1,860 geben mit	Theilen Wasser	Eine Schwefelsäure von	Theile Schwefels. von 1,860 geben mit	Theilen Wasser	Eine Schwefelsäure von
1	100	1,009	260	100	1,640
2	100	1,015	270	100	1,648
5	100	1,035	280	100	1,656
10	100	1,060	290	100	1,667
15	100	1,090	300	100	1,678
20	100	1,113	310	100	1,689
25	100	1,140	320	100	1,700
30	100	1,165	330	100	1,705
35	100	1,187	340	100	1,710
40	100	1,210	350	100	1,714
45	100	1,229	360	100	1,719
50	100	1,248	370	100	1,723
55	100	1,265	380	100	1,727
60	100	1,280	390	100	1,730
65	100	1,297	400	100	1,733
70	100	1,312	410	100	1,737
75	100	1,326	420	100	1,740
80	100	1,340	430	100	1,743
85	100	1,357	440	100	1,746
90	100	1,372	450	100	1,750
95	100	1,386	460	100	1,754
100	100	1,398	470	100	1,757
110	100	1,420	480	100	1,760
120	100	1,438	490	100	1,763
130	100	1,456	500	100	1,766
140	100	1,473	510	100	1,768
150	100	1,490	520	100	1,770
160	100	1,510	530	100	1,772
170	100	1,530	540	100	1,774
180	100	1,543	550	100	1,776
200	100	1,568	560	100	1,777
210	100	1,580	570	100	1,778
220	100	1,593	580	100	1,780
230	100	1,606	590	100	1,781
240	100	1,620	600	100	1,782
250	100	1,630			

Die Versuche zu dieser Tabelle stellte ich bei einer Temperatur zwischen 12—15° R. an. Nach jedesmaliger Mischung liess ich die Säure bis zur Atmosphären-Temperatur abkühlen.

---

14) *Tabelle um aus dem specifischen Gewichte den Gehalt einer Bittersalzlauge zu bestimmen,*

von

E. F. Anthon.

Bittersalzlauge v. nachstehendem spcif. Gew.	enth. Theile krs. Bitters. in 1000 Th.	und Theile Lösungswasser.	Bittersalzlauge v. nachstehendem spcif. Gew.	enth. Theile krs. Bitters. in 1000 Th.	und Theile Lösungswasser.
Bei 12° R.			Bei 12° R.		
1,006	9,9	990,1	1,124	236,6	763,4
1,001	19,6	980,4	1,128	242,4	757,6
1,016	29,1	970,9	1,131	248,1	751,9
1,020	38,4	961,6	1,134	253,7	746,3
1,024	47,6	952,4	1,137	259,2	740,8
1,029	56,6	943,4	1,140	264,7	735,3
1,034	65,4	934,6	1,143	270,07	729,93
1,039	47,07	925,93	1,145	275,3	724,7
1,043	82,5	917,5	1,147	280,5	719,5
1,046	90,9	909,1	1,150	285,7	714,3
1,050	99,09	901,91	1,153	290,7	709,3
1,055	107,1	892,9	1,155	295,7	704,3
1,059	115,04	884,96	1,158	300,6	699,4
1,064	122,8	877,2	1,161	305,5	694,5
1,068	130,4	869,6	1,164	310,3	689,7
1,072	137,9	862,1	1,166	315,06	684,94
1,075	145,2	854,8	1,168	319,7	680,3
1,080	152,5	847,5	1,170	324,3	675,7
1,084	159,6	840,4	1,172	328,8	671,2
1,088	166,6	833,4	1,174	333,3	666,7
1,091	173,5	826,5	1,207	375,0	625,0
1,095	180,3	819,7	1,230	411,7	588,3
1,098	186,9	813,1	1,250	444,4	555,6
1,101	193,5	806,5	1,270	473,6	526,4
1,104	200,0	800,0	bei 22° R.		
1,107	206,3	793,7	1,282	500,0	500,0
1,111	212,6	787,4	bei 26° R.		
1,114	218,7	781,3	1,294	523,8	476,2
1,117	224,8	775,2	bei 30° R.		
1,120	230,7	769,3	1,304	545,4	454,6

15) *Ueber Schwefelalkohol.*

Dissertatio inauguralis medica de *Liquidi Lampadii virtute medica*, pro medicinae doctoratus laurea publicae eruditorum desquisitione submittit Josephus Fr. Knaf. Pragae Chechorum, apud Josephum Vetterl. 1835.

Diese, auch bei dem Buchhändler Calve in Prag in Verlag gegebene Schrift, empfiehlt sich sowohl Aerzten als Chemikern durch Gründlichkeit, so wie durch neue Erfahrungen über die Einwirkung des flüssigen Kohlenschwefels (Schwefelalkohols) auf den thierischen Organismus und durch ganz vollständige literarische Nachweisungen den abgehandelten Gegenstand betreffend. Sie verdient mit Recht den Namen einer Monographie des Schwefelalkohols, wie folgendes Verzeichniss ihres Inhaltes nachweist:

1. Nomenclatura et notitiae historicae. p. 7 — 12.
2. Genesis et parandi methodi. Canones observandi. Theoria. p. 12 — 16.
3. Characteres physico-chemici. p. 16 — 19.
4. Chemica constitutio. Inquinatio p. 19 — 20.
5. Experimenta physiologica. (Der Verfasser nahm selbst an mehreren Tagen den Schwefelalkohol in steigenden Dosen bis zu 30 Tropfen und beobachtete sodann dessen Wirkung auf den Kreislauf des Blutes, die vermehrte Wärme u. s. w.) p. 21 — 23.
6. Experimenta circa toxificationem ope liquidi Lampadii. Die zu diesen Experimenten gebrauchten Kaninchen bekamen Dosen von 1 bis 2 Drachmen Schwefelalkohol, und wurden getödtet sodann durch Herrn Prof. Bachdaleck mit Genauigkeit zergliedert, um die Wirkung des Mittels auf den Organismus zu erkennen. p. 23 — 25.
7. Relatio pharmacodynamica. p. 26 — 31.
8. Indicationes generales. p. 32.
9. Indicationes speciales. A., de usu externo. a. Neuroses. b. Epischeses. B., de usu externo. p. 33 — 38.
10. Contraindicationes. p. 38 — 39.
11. Applicationis modus et doses. In diesem Abschnitte macht die Mittheilung den Krankheitsgeschichten zweier Personen nebst deren Heilung durch den Schwefelalkohol den Beschluss der gehaltreichen Dissertation. p. 39 — 52.

Organische Chemie.

I.

Untersuchungen über die Zuckerarten, die Melasse, und über die Umwandlung der neutralen ternären Stoffe,

von

A. Bouchardat.

(Journal de Pharmacie No. XII. Dec. 1835.)

Einer der interessantesten Theile der Chemie ist der, welcher die so merkwürdigen Umbildungen der Grundstoffe in einander abhandelt. Betrachtet man einzeln die neutralen ternären, aus dem Pflanzenreiche stammenden Stoffe, so stösst man auf Körper, die, obwohl sie aus denselben Elementen gebildet sind, und in ihrer Zusammensetzung sich so einander nähern, dass man nach Berzelius die aufgefundenen unbedeutenden Unterschiede sehr oft Beobachtungsfehlern zuschreiben kann, doch durch ihre physischen Eigenschaften sich auf das Auffallendste von einander unterscheiden. Wer hätte anfänglich die Holzfaser, die Stärke, den Zucker in ein und dieselbe Classe zusammenzustellen gewagt? Die Zusammensetzung dieser Körper hat sie einander näher gebracht, und ihre Umbildung unter verschiedenen Einflüssen hat jetzt die ganze Richtigkeit dieser Zusammengruppirung bestätigt.

Die Geschichte dieser Umbildungen ist nicht allein in philosophischer Hinsicht merkwürdig, sondern es leuchtet auch ohne Schwierigkeit der ganze praktische Nutzen ein, der an die vollkommne Kenntniss dieser merkwürdigen Erscheinungen geknüpft ist, da es sich um Körper handelt, die den wesentlichen Theil der Vegetabilien bilden, und die Grundlage der thierischen Nahrung ausmachen.

Erster Theil.

Ueber die Zuckerarten.

Alle Körper, welche sich unter Mitwirkung des Ferme in Kohlensäure und Alkohol umwandeln, müssen in das Ges Zucker gebracht werden, welches demnach drei Arten in si begreift: 1) den Rohrzucker, 2) den Traubenzucker, 3) d Schwammzucker. Der Zucker aus dem Ahorn, aus der Runk rübe und aus dem Zuckerrohr sind von ein und derselben A dagegen werden wir sehen, dass es unter dem Genus Tra benzucker mehrere Arten giebt.

Zum Gegenstande dieser ersten Abhandlung werde ich die Ei wirkung der Säuren, Alkalien auf die Zuckerarten, und letzte auf einander vorzüglich deshalb machen, weil diese Reaction sich eignen, beim Fabrikbetriebe angewendet zu werden; hi an werde ich noch ausserdem die Einwirkung der Oxyde, Sa und anderer Körper auf die Zuckerarten fügen.

Diese Einwirkung ist unstreitig eine der interessantesten Geschichte der Zuckerarten. Mehrere Chemiker haben sie sch zum Gegenstande ihrer Untersuchungen gemacht, und unter speciellsten Arbeiten darüber sind die Abhandlung von Boul über das Ulmin zu zählen, so wie die nur unlängst erschie nen von Malaguti.

Das Detail der hier folgenden Versuche wird zeigen, welchen Puncten ich mit jenem letzten Chemiker gleicher M nung bin, und in welchen ich von ihm abweiche. Hätte d selbe vergleichungsweise mit den verschiedenen Traubenzuck arten seine Versuche angestellt, so würden die Resultate un rer Untersuchungen weit übereinstimmender gewesen sein.

29 Grammen Rohrzucker, der in 50 Grammen Wa die mit 5 Gr. käuflicher Schwefelsäure angesäuert waren, a gelöst worden war, wurde vergleichungsweise mit einer ä lichen Mischung, wo der Rohrzucker durch Stärkezucker setzt war, im Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Einige nuten des Siedens waren hinlänglich gewesen, den Niedersch von Ulminsäure in dem Gefässe, worin der Rohrzucker w zu zerstören, und die Flüssigkeit, welche den Stärkezuc aufgelöst enthielt, war nur erst sehr schwach gefärbt, nach einstündigem Sieden war der Niederschlag in beiden fässen gleichmässig erfolgt. Die angewendete Menge S

r bei diesem Versuche viel zu gross gewesen. Ich löste
ıer in mehreren Kolben, wovon jeder 50 Gr. Wasser und 1
käufliche Schwefelsäure enthielt, 1) 10 Gr. Rohrzucker;
10 Gr. reinen, krystallisirten Traubenzucker, der durch Ein-
rkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker erhalten war; 3)
Gr. krystallisirten, aus Rosinen gewonnenen Traubenzucker;
10 Gr. krystallisirten Traubenzucker, wie man ihn durch
ıwirkung der Schwefelsäure auf Stärke erhält. Nach eini-
n Minuten Siedens begann der Niederschlag von Ulminsäure
h in dem ersten Kolben zu bilden; diese Erscheinung erfolgte
ch bald darauf in dem zweiten; aber es verging eine ziem-
h lange Zeit, bevor in dem dritten etwas sichtbar wurde, und
dem vierten Kolben wurden kaum nach sechsstündigem Sie-
n leichte Flocken bemerkt. Dieser Versuch wurde noch auf
ıncherlei Weise abgeändert, und zwar dadurch, dass bald
vas Säure mehr, bald etwas weniger zugesetzt wurde, je-
ch wurde der Versuch vergleichungsweise immer in demsel-
n Wasserbad gemacht, und man bemerkte da, dass die Bil-
ng der Ulminsäure nach folgender unveränderlichen Ordnung
folgte: 1) Rohrzucker, 2) Traubenzucker, wie man ihn durch
nwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker erhält, 3) Trau-
nzucker, 4) endlich in der letzten Reihe, und auf sehr merk-
he Weise von den andern abweichend, der Stärkezucker.
ieser Versuch ist deshalb bemerkenswerth, weil er uns be-
eiset, dass, wenn der zersetzenden Einwirkung der Schwe-
lsäure auf den Rohrzucker zur rechten Zeit Einhalt gethan
ird, sie weit weniger schnelle Fortschritte macht, als wenn
e ununterbrochen fortdauert. Die Elemente haben sich dabei
ster mit einander verbunden, und widerstehen mehr der zer-
örenden Wirkung der Schwefelsäure. Gleichfalls zeigt uns
eser Versuch auch, dass man wohl von einander unterschie-
ene Varietäten annehmen kann, die auf einen positiven und
onstanten Charakter in der Art des Traubenzuckers begründet
nd. Die Erfahrung hat mir bewiesen, dass alle Säuren, die
h in dieser Hinsicht geprüft habe, dieselben Wirkungen auf
ie Zuckerarten äussern, und sich nur durch ihre grössere oder
eringere energische Einwirkung von einander unterscheiden.

Ziemlich bekannt ist die zuletzt erfolgende Wirkung der Säuren auf
ie Zuckerarten, doch nicht so die unmittelbare Einwirkung, und

man kennt nicht die Grade von Veränderungen, die sie zu durchlaufen haben, bevor sich Ulminsäure bildet. Ich löste Rohrzucker in drei Portionen Wasser, wovon die eine $1/_{800}$ Salpetersäure, die zweite $1/_{800}$ Schwefelsäure, und die dritte eine gleiche Menge Salzsäure enthielt, liess diese Flüssigkeiten sieden, und stellte den Versuch ein, als die geringste Färbung in einem der drei Kolben sichtbar zu werden anfing, die Säure wurde nun mit Kalkwasser gesättigt, und ich erhielt durch freiwillige Verdunstung, einen weissen nicht krystallisirbaren Syrup von sehr intensivem Zuckergeschmack, und ohne irgend eine Beimischung von Bitterkeit. In diesem Syrup war auch nach einem beträchtlichen Zeitverlauf nicht die geringste Spur von Krystallisation zu bemerken.

Ich verminderte allmählig die Quantität der zuzusetzenden Säure, und fand, dass, um mit Salpetersäure ebenfalls einen unkrystallisirbaren Zucker zu erhalten, nicht mehr als $1/_{1000}$ davon zuzusetzen nöthig war.

Alle nicht flüchtigen Säuren, welche ich in dieser Beziehung prüfte, wie die Phosphorsäure, Aepfel-, Weinstein-, Klee-, Citronensäure u. s. w., äussern dieselbe Wirkung. Nur ist der Umstand dabei zu berücksichtigen, dass man die Quantität dieser Säuren, nach Maassgabe ihres Sättigungsvermögens mit Wasser vermehrt, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist. Die Einwirkung ist nicht vollständig, wenn man den Syrup längere Zeit flüssig aufbewahrt. Man bemerkt da die Bildung von krystallinischen Blättchen, die von nichts anderem herrühren, als von der anfangenden Krystallisation des Rohrzuckers, und mit einer beträchtlichen Menge unkrystallisirbaren Zucker und Essigsäure vermischt sind; die Einwirkung ist auch sehr unvollkommen, denn wenn man das Sieden längere Zeit fortsetzt, so kommt noch eine andere Wirkung zu der Säure, nämlich die der Hitze; vermehrt man die Menge der Säure, so hat man es mit essigsauren Salzen zu thun, deren man sich nur schwierig entledigen kann, und deren Gegenwart der Genauigkeit der Resultate Eintrag thut.

Wird eine zuckerhaltige Flüssigkeit sehr lange im Sieden erhalten, so findet der nämliche Erfolg wie bei der Einwirkung der Säuren Statt; aber um dann einen vollkommen unkrystallisirbaren Syrup zu erhalten, muss dieses Sieden mehr als

60 Stunden lang fortgesetzt werden, während diess mit Säuren gewöhnlich schon in einigen Minuten geschieht.

Diess wäre also die erste wohl bewiesene Thatsache; bevor die Säuren den Rohrzucker in Traubenzucker umwandeln, verwandeln sie ihn in einen nicht krystallisirbaren Zucker, der einen weit intensiveren Zuckergeschmack hat, als der Rohrzucker.

Zwei gleich grosse Mengen Rohrzucker, wovon die eine in unkrystallisirbaren Zucker umgebildet war, die andere nicht, liess ich vergleichungsweise in die geistige Gährung übergehen, und die aufgefangenen Quantitäten Kohlensäure waren in beiden Fällen gleich.

Ich nahm solchen unkrystallisirbaren Syrup, wie man ihn bei den vorhergehenden Operationen erhält, und setzte ihn vier Stunden lang einer Temperatur von 60° C. aus, nachdem ich vorher $\frac{1}{125}$ Schwefelsäure von 66° zugesetzt hatte. Die Säure, welche mit der Quantität Wasser verdünnt war, die dem doppelten Gewicht des Syrups entsprach, wurde alsdann mit Kalk gesättigt, worauf der abgedampfte Syrup einen grossen Theil seines süssen Geschmacks verloren hatte; nachdem er einige Tage ruhig stehen gelassen worden war, hatte sich Zucker gebildet; ich trennte nun durch Alkohol den Theil, der nicht krystallisirt war, und erhielt so eine grosse Menge gut krystallisirten Traubenzucker. Der Versuch gelang gleich gut mit den andern Säuren, nur musste man die Quantität derselben je nach ihrer energischen Einwirkung bald vermehren, bald vermindern Steigert man die Temperatur über 60°, so muss der Versuch mit grosser Sorgfalt geleitet werden, aus Gründen, die ich sogleich anführen will.

Die Umbildung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Säuren, geht auch in der Kälte bald in längerer, bald kürzerer Zeit vor sich, wie diess alle Pharmaceuten an ihren sauren Syrupen beobachtet haben, und wie es Herr Boullay in seiner Abhandlung über das Ulmin dargethan hat.

Setzt man anstatt $\frac{1}{125}$ Schwefelsäure, $\frac{1}{25}$ davon zu dem unkrystallisirbaren Syrup, und steigert die Temperatur, statt sie [illegible] 60° zu erhalten, auf 100°, so erhält man nach einigen Minuten Siedens eine stark braun gefärbte Flüssigkeit; wird diese Flüssigkeit gesättigt, so zeigt sie dann durchaus keine

Spur von Krystallisation mehr; nach dem Abdampfen bleibt eine Melasse von bitterem und zu gleicher Zeit zuckrigem Geschmack. Auch die beste Knochenkohle entfärbt sie nur unvollständig und der erhaltene Syrup krystallisirt niemals. Diese intensive Färbung rührt nicht von einer Auflösung der Ulminsäure in Zucker her, denn ich liess frisch bereitete Ulminsäure mit Zuk-ker sieden, und erhielt nur eine schwach bräunliche Färbung, sondern es ist diess eine Umwandlung des krystallisirbaren Traubenzuckers in einen neuen unkrystallisirbaren Syrup, welchen man, wie wir bald sehen werden, viel leichter bei der Einwirkung der Alkalien auf den Traubenzucker erhalten kann.

Ueber die käufliche Melasse. Ich habe vergleichungsweise eine sehr grosse Menge käuflicher Melasse untersucht, und fand, wie nach den verschiedenen Umständen ihrer Bereitungsart zu erwarten stand, ihre Eigenschaften eben so verschieden von einander; sie bestehen gewöhnlich aus einer Mischung aller der Zuckerarten, in welche man den Rohrzucker umwandeln kann; 1) aus unverändertem Rohrzucker, durch Hülfe der unkrystallisirbaren Syruparten gelöst; 2) aus dem ersten unkrystallisirbarem Syrup, der sich durch Einwirkung von Säuren in Traubenzucker umwandeln kann; 3) aus schwarzem unkrystallisirbarem Syrup, wie er bei der Umbildung des Traubenzuckers entsteht; 4) muss sich ausserdem oft noch solcher Traubenzucker darin finden, wie sich durch die Einwirkung der freien Säuren des Rohr- oder Runkelrübenzuckers auf den Rohrzucker bildet, aber ich konnte denselben nie unmittelbar daraus ausziehen, ohne meine Zuflucht zu Säuren zu nehmen, während man durch diese Agentien den grössten Theil der *reichen Melasse*, d. h. solcher, welche noch sehr viel Rohrzucker, und die erste Art des unkrystallisirbaren Zuckers enthält, in Traubenzucker umwandelt; zum Gegensatz hiervon nennt man *arme Melasse* diejenige, welche nur Traubenzucker und die zweite Varietät des unkrystallisirbaren Zuckers enthält.

Ich muss hier hinzufügen, dass unter dem Einfluss der Wärme *allein* man niemals den Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt; anfangs verwandelt er sich in den ersten un[kry]stallisirbaren Syrup, mit der Zeit dann, und vorzüglich bei [ei]ner Temperatur von 110°, geht er in die zweite Varietät

ohne dass es mir jedoch jemals möglich gewesen wäre, Zukker in dem Mittelzustande als Traubenzucker abzuscheiden.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die verschiedenen Zuckerarten. Um diese Einwirkungen genauer zu prüfen, muss man mit grosser Sorgfalt die Bedingungen unterscheiden, unter welchen sie Statt finden. Denn so giebt, um nur bekannte Thatsachen anzuführen, der Zucker bei einer gewissen Temperatur mit Kali erhitzt, Ulminsäure, bei einer andern Temperatur dagegen Oxalsäure; mit wasserfreiem Kalk zusammengebracht, giebt er, wie diess neuerlich der jüngere Frémy gezeigt hat, Aceton, Metaceton, und Kohlensäure; und viele nicht übereinstimmende Resultate möchten wohl nur diesen verschiedenen Umständen zuzuschreiben sein, unter welchen die Chemiker ihre Versuche angestellt haben. Viele solche Versuche über die Einwirkung des Kalkes auf den Rohrzucker sind gemacht worden, und es verdient dieser Gegenstand auch das grösste Interesse, da sich wirklich alle die technischen Operationen, denen man den Zucker unterwirft, hieran knüpfen; die Einwirkung dieser Base auf die andern Zuckerarten ist weniger genau gekannt.

Die ältesten Versuche hierüber wurden von Daniell, Eigenthümer einer Zuckerraffinerie zu London, gemacht. Er hatte angegeben, dass, wenn man eine Auflösung von Kalk in Zucker einige Monate lang stehen liesse, eine sehr merkwürdige Veränderung Statt fände, es bilde sich kohlensaures Kalkhydrat, und die Auflösung verlöre zugleich ihre Eigenschaften, und verwandle sich in ein der Stärke ähnliches Gelée; neun bis zwölf Monate wären zur vollständigen Umwandlung erforderlich; augenscheinlich enthielt der Zucker von Daniell einige fremdartige Substanzen, denn Pelouze hat bewiesen, dass die Kohlensäure aus der Luft herrührte, und dass, so lange wie Kalk in der Flüssigkeit war, der Zucker nicht zersetzt wurde; man weiss ausserdem, dass chemisch reines Zukkerwasser nicht mit der Länge der Zeit verändert wird, wenn man es vor der Einwirkung des Sonnenlichtes schützt.

Die vorerwähnten Chemiker haben die Wirkung des Kalkwassers bei gewöhnlicher Temperatur studirt; da dasselbe aber bei mehreren Perioden der Fabrication warm mit dem Zucker in Berührung kommt, so war es nützlich, dieses Agens noch

mitwirken zu lassen. Ich habe vergleichungsweise über die vorherangeführten Zuckerarten Versuche angestellt, und muss zum leichtern Verständniss der folgenden Resultate sagen, dass die Varietäten des Traubenzuckers, wie wir sie je nach der Einwirkung der Schwefelsäure unterschieden haben, sich auf gleiche Weise mit Kalkwasser verhalten.

Vom 15. Januar bis 19. März erhielt ich in einem wohlverschlossenen Kolben eine Auflösung von einem Theil Rohrzucker in vier Theilen Wasser, mit einem Ueberschuss von Kalk, beständig bei einer Temperatur von 60° C. Nach diesem Zeitraume wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, genau mit Schwefelsäure gesättigt, und die abfiltrirte Flüssigkeit gab mir beim Abdampfen Krystalle von Rohrzucker. An demselben Tage, 15. Januar, that ich eine ähnliche Auflösung von Rohrzucker mit einem Ueberschuss von Kalk in eine genau verschlossene Flasche; heute, den 20. September, untersuchte ich sie, und es hat sich kein wasserhaltiger kohlensaurer Kalk gebildet, wie bei den Versuchen von Daniell und Pelouze, weil die Flüssigkeit nicht mit Luft in Berührung gewesen war, und die gesättigte Lösung gab abgedampft noch Krystalle von Rohrzucker; so findet also die von erstem Chemiker angegebene Umwandlung durchaus nicht durch den Einfluss des Kalkes Statt.

Das Zuckerwasser löst eine so grosse Menge Kalk auf, dass, wenn man die oben beschriebene Auflösung mit Schwefelsäure sättigt, die Flüssigkeit durch die grosse Menge des gebildeten schwefelsauren Kalks dick wird. Von dieser Auflösung des Kalks in Zuckerwasser mache ich in meinem Laboratorium vorzüglich dann oft Gebrauch, wenn ich ein kaustisches Alkali nöthig habe, wo der Zucker den Resultaten, die ich erhalten will, keinen Eintrag thut.

Vom 6. Januar bis 19. März erhielt ich in gut verschlossenen Gefässen die verschiedenen Varietäten von Traubenzucker, jede für sich in Wasser mit einem Ueberschuss von Kalk gelöst, beständig bei einer Temperatur von 60°.

Gleich von den ersten Tagen an färbten sich die Lösungen stark, und die Intensität der Färbung nahm allmählig zu. Ich schaffte den Ueberschuss von Kalk durch einen Strom von hineingeleiteter Kohlensäure weg, dampfte die davon abfiltrirte

Flüssigkeit ein, und erhielt eine braune extractförmige Masse, die den süssen Geschmack verloren hatte, und bitter schmeckte, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löste, der weinigen Gährung nicht mehr fähig war, und auf deren nähere Untersuchung ich noch zurückkommen will, denn alle Umstände berechtigen mich zu der Annahme, dass diess die Substanz ist, die der Bildung der Ulminsäure vorangeht. Sie bildet sich bei der durch Säuren hervorgebrachten Umwandlung des Traubenzuckers in unkrystallisirbaren Zucker; und ich habe gesehen, dass eine geringe Menge dieser Substanz hinreichte, eine ziemlich grosse Quantität Traubenzucker, und selbst noch nicht veränderten Rohrzucker unkrystallisirbar zu machen.

Berzelius wiederspricht der allgemein angenommenen Behauptung, dass der Kalk den Traubenzucker in der Kälte bräune. Den 30. Januar brachte ich daher 100 Gr. Traubenzucker, der in 50 Gr. Wasser gelöst war, mit einem Ueberschuss von Kalk zusammen, und liess diese Mischung bei der gewöhnlichen Temperatur bis zum 3. April stehen; es bildete sich hierbei ein schwacher rosenfarbener Niederschlag, der auf dem überschüssigen Kalk oben auf schwamm; die Flüssigkeit war durch die Sättigung mit Schwefelsäure nur gelb, sie bräunte sich, und gab abgedampft nicht die geringste Spur von Krystallisation.

Alle Traubenzuckerarten gaben ähnliche Resultate; bei dem noch nicht vollständig gereinigten Harnzucker war der kalkige Niederschlag von sehr schöner Rosafarbe.

Einwirkung der Zuckerarten auf einander. Es giebt einen Versuch, welchen Betrüger wohl häufiger angestellt haben mögen, als die Chemiker. Auf eine gleichförmige Weise nämlich, wie in dem Hutzucker, den Rohrzucker und Stärkezukker zusammen krystallisiren zu lassen. Aber die folgenden Untersuchungen zeigen, dass ihre Vermuthungen nicht eingetroffen sind. Am 23. Mai löste ich 20 Gr. Rohrzucker, mit solchem, der durch Umwandlung der Stärke mittelst Schwefelsäure erhalten wird, in 32 Gr. Wasser. Den erhaltenen Syrup liess ich in trockner und warmer Luft freiwillig abdampfen; zehn Tage darauf war noch keine Spur von Krystallisation zu sehen; am 20. May bemerkte man immitten einer teigähnlichen Flüssigkeit, Krystalle, die die Krystallform des Rohrzuskers hatten,

aber die wirkliche Menge der gebildeten Krystalle entsprach nicht der angewandten Quantität Rohrzucker, und was den Stärkesyrup anlangt, so war davon durchaus nichts krystallisirt.

Andrerseits liess ich gleiche Theile Rohrzuckersyrup und Traubenzuckersyrup mit Knochenkohle sieden, und erhielt einen vollkommen klaren Syrup von frischem aber weniger süssem Geschmack, als vor dem Versuche. Die zwei Monate lang sich selbst überlassene Mischung krystallisirte nach und nach, und wurde durch und durch fest. Dieses Mal war es nicht Rohrzukker, der krystallisirte, sondern Traubenzucker, und die übrigbleibende Menge des unkrystallisirbaren Zuckers entsprach nicht dem $\frac{1}{5}$ des so unter dem einzigen Einfluss des Siedens zugesetzten Rohrzuckers; und der mit Traubenzucker gemengte Rohrzucker hatte sich in Traubenzucker umgewandelt. Wiederholte Versuche haben mir bewiesen, dass der unkrystallisirbare Zucker, welcher bei den beiden oben angeführten Versuchen zurück blieb, ein Gemeng von zwei Zuckerarten war.

Kurze Wiederholung und Anwendung der angegebenen Versuche bei der Zuckerfabrication.

Fabrication und Raffination des Rohr- und Runkelrübenzuckers. Man hat aus dem Vorhergehenden gesehen, dass der Kalk, selbst bei der Temperatur, wobei der Syrup siedet, keine zerstörende Wirkung auf den Rohrzucker ausübt; diese Versuche erklären sehr gut die glückliche Anwendung, die man hiervon täglich in den Fabriken macht, ebenfalls habe ich bewiesen, dass die löslichen Kalksalze keinen schädlichen Einfluss ausüben; allein dasselbe gilt nicht von der Wirkung der Säuren, die selbst, wenn sie, um mich so auszudrücken, homöopathisch verdünnt sind, zuerst den krystallisirbaren Zucker in einen ersten weissen unkrystallisirbaren Zucker, und wenn die Menge noch vermehrt wird, in Traubenzucker, dann endlich in einen zweiten unkrystallisirbaren Zucker, der seine Entstehung der Vereinigung mit einer braunen unkrystallisirbaren Substanz zu verdanken scheint, dann in Ulminsäure u. s. w. verwandeln. Es giebt noch eine dritte Art von unkrystallisirbarem Zucker, der bei der Einwirkung des Rohrzuckers auf den Traubenzucker entsteht, und sobald ein Zucker in die nächst niedrigere Ordnung übergegangen ist, kennt man kein Mittel, das Umgekehrte zu bewerkstelligen; er kann noch in die nächst-

folgende erste oder zweite niedrigere Ordnung umgewandelt werden, aber hier hört unsre Kenntniss von der Mischung der beiden Zuckerarten auf. Es ist also bei der Rohr- und Runkelrübenzuckerfabrication von der höchsten Wichtigkeit, schnell die Flüssigkeit zu sättigen, damit die Einwirkung der freien Säuren so wenig wie möglich vor sich gehe, und die Rüben nur so kurze Zeit, als es sich nur immer thun lässt, aufzubewahren, denn sobald die Lebenskraft in den Wurzeln aufhört, fangen die chemischen Kräfte an, ihren Einfluss auszuüben, und ihre erste Wirkung ist die Veränderung des Zuckers, welche Umwandlung schnell überhand nimmt, vorzüglich wenn die Runkelrüben salpetersaures Kali enthalten. Denn wir haben die zerstörende Kraft der Salpetersäure angeführt, und nach dem Gesetz von Berthollet muss sich solche in freiem Zustande in einer Flüssigkeit finden, die eine freie Säure und salpetersaures Kali enthält.

Man hat grosse Fortschritte gemacht, zu der Normalfabrication des Runkelrübenzuckers zu gelangen; allein obschon die Rübe 0,10 Zucker enthält, so erhält man bei den besten Verfahrungsweisen doch nicht mehr als 0,06, und alles berechtiget zu der Annahme, dass die Rüben noch keinen ganz ausgebildeten unkrystallisirbaren Zucker enthalten, sondern derselbe erst ein Product der Zerstörung ist.

Fabrication des Stärkezuckers. Wenn die Runkelrübenzuckerfabrication in Frankreich ihrer Vollendung nahe ist, so ist es nicht dasselbe mit der Stärkezuckerfabrication. Im Handel erhielten die Bierbrauer bisher, nur einen schwarzen Syrup von sehr unangenehmem Geschmack; seit den Untersuchungen von Biot, Payen und Persoz hierüber, hat dieser Industriezweig sich vervollkommnet, und die Producte der Fabrik von Neuilly, und vorzüglich die von Herrn Beudant, sind schon in vieler Hinsicht genügend.

Die Anwendung von gekeimter Gerste zur Fabrication von Stärkesyrup ist nicht so vortheilhaft, als man denkt; denn es ist sehr schwierig, immer Malz von gleicher Güte zu haben, und das Verabsäumen einer Vorsichtsmaassregel kann die Operation vollständig scheitern machen; man verkauft häufiger als man glaubt, aus gekeimter Gerste durch Schwefelsäure gewonnenen Syrup für Dextrin-Syrup. Aber die Bedingungen,

mittelst Schwefelsäure zu einem vollständig günstigen Resultate zu gelangen, sind in den Fabriken noch nicht angewendet. Ich will sie kurz anführen. 1) Ist es besser, nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure anzuwenden, und die Einwirkung längere Zeit dauern zu lassen, allein man darf die Flüssigkeit nicht eher sättigen, als bis die Umbildung vollständig erfolgt ist; diess kann man dadurch ausmitteln, dass man in eine kleine Menge der Flüssigkeit die dreifache Quantität Alkohol giesst, wobei kein Niederschlag erfolgen darf; 2) muss man die Flüssigkeit sättigen, sobald die Umbildung vollständig erfolgt ist; denn wir haben gesehen, dass, wenn dieser Zeitpunct verabsäumt wird, die Säure ihre Wirkung auf den Zucker zu äussern anfängt; 3) ist die Heizung mittelst Dämpfen weit der über freiem Feuer vorzuziehen; 4) verlangen die Sättigung und Klärung ganz vorzügliche Sorgfalt; wirklich fehlen hierin alle Fabricanten; setzt man zur Sättigung der Säure zu viel Kalk hinzu, so haben wir oben gesehen, mit welcher Schnelligkeit der Zukker geschwärzt und vollständig zerstört wird; es ist also besser, die Flüssigkeit etwas weniges sauer zu lassen, als den Sättigungspunct zu überschreiten. Die Wahl der Klärkohle setzt die Fabricanten in grosse Verlegenheit; so nehmen einige Knochenschwarz, andere Schieferschwarz, wieder andere endlich eine Mischung aus den vorigen beiden, aber immer mit sehr von einander abweichenden Resultaten; diess rührt davon her, dass diese angewandten Substanzen, entweder kleine Mengen Kalk, oder Alkali, oder Schwefelmetalle enthalten, wovon schon sehr unbedeutende Mengen hinreichen, den Syrup während des Abdampfens zu färben, und der Krystallisation Eintrag zu thun. Ich habe immer mit dem besten Erfolg solche Kohle angewendet, wie man sie bei der Einwirkung des Kalis auf Horn und Blut erhält, und wie sie von den Berlinerblaufabriken geliefert wird, indem ich sie vorher mit Salzsäure und dann mit Wasser auslaugte. Diese Kohle hat ein sehr grosses, entfärbendes Vermögen auf den Stärkezucker, und sie ist hier in Paris sehr wohlfeil, weil alle Berlinerblaufabricanten, deren es ziemlich viele giebt, keinen andern Ausweg haben, als es an Landwirthe zu verkaufen.

Befolgt man die hier angeführten Regeln, so wird man mit geringen Kosten einen sehr schönen Stärkezucker fabriciren, der

gut krystallisirt, sehr weiss, ohne fremdartigen Beigeschmack ist, und ohne dass man irgend einen Abgang von unkrystallisirbarem Zucker hat. Derselbe wird dann zu pharmaceutischem und technischem Behufe, weit dem im Handel vorkommenden unvollkommnen Syrup vorzuziehen sein, welcher letztere ausserdem schwierig zu transportiren ist, grösstentheils einen widrigen Geschmack besitzt, und oft 40 p. C. auflösliche, noch nicht zersetzte Stärke enthält, weswegen er dann mit der grössten Leichtigkeit in Gährung übergeht.

II.

Ueber die Paraschleimsäure,

von

MALAGUTI,
Chemiker an der königl. Fabrik zu Sèvres.

(Journal de Pharmacie No. XII. December 1835.)

Wenn man zu siedendem Wasser so viel Schleimsäure zusetzt, als sich darin löst, die Auflösung zur Trockne abdampft, und den Rückstand mit Alkohol behandelt, dann das Ganze einer freiwilligen Verdunstung überlässt, so bildet sich anfangs ein flockiger weisser Niederschlag, und durch allmählige Verdunstung eine krystallinische Kruste, auf deren Oberfläche viele, ziemlich deutliche Krystalle sitzen, die gross genug sind, um daran die gut ausgebildeten rechteckigen Flächen leicht zu erkennen.

Diese Substanz hat einen viel saurern Geschmack als die Schleimsäure, und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. 100 Theile siedendes Wasser lösen 5,8 davon auf, und 100 Wasser von der gewöhnlichen Temperatur 1,359, während dieselbe Menge siedenden Wassers nicht mehr als 1,5 Schleimsäure auflöst.

Man weiss, dass die Schleimsäure in Alkohol unlöslich ist, also kann man annehmen, dass die Substanz, die man mittelst Alkohol erhält, keine Schleimsäure ist, und diess um so weniger, als ihre Löslichkeit in Wasser nicht dieselbe, wie die der Schleimsäure ist. Indessen geben die Analyse und die Sättigungscapacität dieser Substanz dieselben Resultate, wie die der Schleimsäure.

Die von mir analysirte Säure war an der Luft getrocknet,

und bis zu 100° des C. Thermometers erhitzt worden, dabei hatte sie nicht merklich an Gewicht verloren.

Erster Versuch. 0,973 Gr. der krystallisirten Säure wurden mit Kupferoxyd verbrannt, und gaben 1,212 Gr. Kohlensäure und 0,428 Gr. Wasser.

Zweiter Versuch. 0,688 Gr. derselben Säure gaben 0,866 Gr. Kohlensäure und 0,300 Gr. Wasser.

Als Mittelzahl aus diesen beiden Analysen besteht sie in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff . . .	34,62
Wasserstoff . . .	4,86
Sauerstoff . . .	60,52
	100,00.

Der Berechnung nach besteht die Schleimsäure aus:

Kohlenstoff . . .	34,72
Wasserstoff . . .	4,72
Sauerstoff . . .	60,56
	100,00.

Dasselbe ist der Fall bei der Sättigungscapacität.

Erster Versuch: 1,210 Gr. Silbersalz gaben nach dem Glühen 0,590 metallisches Silber.

Zweiter Versuch: 0,913 desselben Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,445 metallisches Silber.

Die dem metallischen Silber entsprechende Menge Sauerstoff beträgt $\frac{1}{8}$ von der in der Säure enthaltenen Menge Sauerstoff, so dass, wenn man die Analyse der Säure nach ihrer Sättigungscapacität berechnet, sich für die neue Säure folgende Formel herausstellt, welche dieselbe, wie die der gewöhnlichen Schleimsäure ist, nämlich:

$$C_6\ H_{10}\ O_8.$$

Im Allgemeinen sind die Reactionen dieser Säure, die ich Paraschleimsäure nennen werde, dieselben, wie die der Schleimsäure, nur mit dem Unterschied, dass, da bei gleichen Voluminibus der Auflösung, weniger gewöhnliche Schleimsäure, als Paraschleimsäure gelöst ist, die Reactionen der letztern besser und deutlicher erfolgen, als die der ersten.

Die einzige Ausnahme von der Uebereinstimmung in den Reactionen dieser beiden Säuren ist folgende: setzt man eine Auflösung von gewöhnlicher Schleimsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so erfolgt sogleich ein

starker, weisser und sehr leichter Niederschlag, so dass die darüberstehende Flüssigkeit einige Zeit lang trübe bleibt. Macht man den Versuch mit einer Auflösung von Paraschleimsäure, die ausserdem dieselben Reactionen hat, so erhält man nicht sogleich einen Niederschlag, nach und nach aber bildet sich einer, der körnig und schwer ist, und die überstehende Flüssigkeit ganz klar und hell lässt. Bei salpetersaurem Silber findet derselbe Umstand Statt. Eine kleine Menge von Schleimsäureauflösung schlägt das salpetersaure Silber weiss, in grosser Menge und augenblicklich nieder, und der Niederschlag hat ein schleimiges Ansehen. Setzt man dagegen selbst eine grosse Menge von der gesättigten Auflösung der andern Säure hinzu, so erhält man nur nach und nach einen Niederschlag, der aber statt schleimig zu sein, vielmehr geronnen erscheint. Dasselbe, was ich von der Löslichkeit dieser beiden Säuren gesagt habe, gilt auch mit einer einzigen Ausnahme für ihre Salze; denn die ein weniges löslichen Salze der Schleimsäure, sind es immer in geringerem Grade, als die löslichen Salze der Paraschleimsäure, vorausgesetzt, dass sie nicht in ihren wässerigen Auflösungen krystallisirt waren. Um diess wohl zu verstehen, muss man eine ziemlich merkwürdige Eigenschaft dieser Säuren kennen, eine Eigenschaft die sie selbst in ihren löslichen Salzen beizubehalten scheint.

Wenn man eine gesättigte Auflösung von Paraschleimsäure in siedendem Wasser macht, und dieselbe erkalten lässt, so erfolgt nothwendiger Weise ein Niederschlag, denn der Unterschied zwischen der Löslichkeit in der Kälte und der in der Wärme ist beträchtlich. Trocknet man nun aber diesen Niederschlag, so findet man, dass er nicht mehr in Alkohol löslich ist, und dass seine Auflöslichkeit in siedendem Wasser beinahe dieselbe, wie die der gewöhnlichen Schleimsäure ist; mit einem Worte, er ist wieder zu Schleimsäure geworden.

Von 2,798 Gr. Paraschleimsäure, die aus einer siedenden Auflösung durch Abkühlen niedergeschlagen war, lösten 50 Gr. siedenden Alkohols nicht mehr als 0,003 Gr., 24,796 Gr. einer wässerigen Auflösung von Paraschleimsäure, die siedend mit vorher im Wasser krystallisirter Paraschleimsäure gesättigt war, hinterliessen nach dem Eindampfen einen Rückstand, der 0,421

Gr. wog. Die Schleimsäure würde einen Rückstand von ungefähr 0,400 Gr. gelassen haben, und die nicht im Wasser krystallisirte Paraschleimsäure einen von 1,239 Gr.

Dieser letztere Versuch beweist also, dass, wenn die Paraschleimsäure aus einer wässerigen Auflösung niedergeschlagen wird, sie ihre vorzüglichsten Eigenschaften verliert, und wieder Schleimsäure wird. Wenn man zwei wässerige siedende Auflösungen von Schleimsäure und Paraschleimsäure hat, und sättigt sie sorgfältig mit Natron, so werden beim Erkalten in beiden Auflösungen Niederschläge erfolgen, die dem Ansehen nach sich nicht von einander unterscheiden. Lässt man zwei gleiche Volumina der beiden Auflösungen abdampfen, so wird man in dem Rückstande des schleimsauren Salzes eine Quantität Salz haben, die der Auflöslichkeit des schleimsauren Natrons entspricht, nämlich auf 100 Theile Wasser von + 19° C., 0,879, — und in dem Rückstande des paraschleimsauren Salzes eine Quantität Salz, welche die Löslichkeit des paraschleimsauren Salzes ausdrückt, nämlich auf 100 Theile Wasser von + 19° C. 1,225. Sucht man aber vergleichungsweise von Neuem die Löslichkeit der nämlichen Rückstände, so ist das Resultat nicht wie 1: 1,5, sondern wie 1: 1. Wiederholt man diesen Versuch, nur mit dem Unterschiede, dass man statt Natron Kali nimmt, so wird das Resultat das nämliche sein. Diess beweist also, dass selbst die löslichen paraschleimsauren Salze wieder schleimsaure Salze werden, wenn sie ein Mal in ihren wässerigen Auflösungen krystallisirt waren. Die Löslichkeit der paraschleimsauren Salze ist, wie ich kurz vorher angeführt habe, grösser als die der schleimsauren Salze, mit einziger Ausnahme des paraschleimsauren Ammoniaks. Bringt man zu zwei siedenden gesättigten Auflösungen von Paraschleimsäure und Schleimsäure, Ammoniak, so wird man finden, dass in der ersten, selbst in der Wärme, kleine weisse Blättchen eines Ammoniaksalzes niederfallen, die unter dem Mikroskop betrachtet, rechteckige Tafeln bilden. In der andern Auflösung erfolgt selbst beim Erkalten kein Niederschlag, und nur nach längerer Zeit erst bildet sich einer. Dieser Umstand allein würde nicht beweisen, dass das paraschleimsaure Ammoniak weniger löslich wäre, als das schleimsaure; denn da ein gleiches Volum Wasser eine grössere Menge von paraschleimsaurem als schleimsaurem Salze aufnimmt,

so sieht man, dass das erste sich niederschlagen muss, selbst wenn es dieselbe Löslichkeit wie das andere haben würde. Allein was mir die grössere Unlöslichkeit des paraschleimsauren Ammoniaks bewiesen hat, ist der Umstand, dass eine gewisse Menge dieses Salzes, längere Zeit mit destillirtem Wasser gekocht, nur äusserst wenig an Gewicht verloren hatte, während das schleimsaure Ammoniak, ohne gerade sehr löslich zu sein, es doch in weit beträchtlicherem Grade als das paraschleimsaure ist.

Wird die Paraschleimsäure der trocknen Destillation unterworfen, so giebt sie eine Brenzsäure, deren Eigenschaften identisch mit denen der Brenzschleimsäure sind. Ich analysirte sie mittelst Kupferoxyd und erhielt auf 0,417 Gr. der sublimirten Brenzsäure, 0,816 Kohlensäure, und 0,146 Gr. Wasser, und sie besteht demnach aus

Kohlenstoff	54,10
Wasserstoff	3,88
Sauerstoff	42,02
	100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, wie die der Brenzschleimsäure, welche ein Atom Wasser enthält.

Es scheint also, dass die Schleimsäure durch einfaches Sieden und Abdampfen eine Veränderung in der Anordnung ihrer kleinsten Theilchen erleidet, und dadurch ganz neue Eigenschaften bekommt. Ich bin der Meinung, dass ihre Löslichkeit in Alkohol, worin sie theilweise krystallisiren kann, so wie ihre grössere Löslichkeit in Wasser, eine Löslichkeit, die sie selbst in ihren Salzen beibehält, ferner einige Unterschiede zwischen ihren Reactionen und denen der Schleimsäure, und ihre ziemlich sonderbare Eigenschaft, alle diese Charaktere zu verlieren, so bald sie in Wasser krystallisirt ist, einen hinlänglichen Grund abgeben, diese Säure als isomerisch mit der Schleimsäure anzusehen, und ihr den Namen Paraschleimsäure zu geben.

Berzelius hatte schon die Beobachtung gemacht, dass, wenn man eine Auflösung von Schleimsäure schnell eindampft, sich eine weiche, röthliche, sehr saure Substanz bildet, die in Alkohol löslich ist, und weder Schleimsäure, noch Apfelsäure war. Meiner Ansicht nach ist die von mir dargestellte Säure nicht dieselbe, die Berzelius beobachtet hat, denn in dem,

beim Abdampfen, welches ausserdem nicht schnell geschah, erhaltenen Rückstande, bemerkte ich weder eine weiche noch röthliche Substanz.

III.

Ueber den verhältnissmässigen Werth des irländischen und Virginien-Tabakes,

von

Edmund Davy,

Prof. der Chemie bei der königlichen Societät zu Dublin.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November, 1835. S. 393.)

Im Jahre 1829 — 30 erregte der Anbau des Tabaks in Irland viel Aufmerksamkeit unter der ackerbauenden Classe und mehrere hundert Acker wurden in verschiedenen Grafschaften dazu bestimmt. Es wurde daher die Aufmerksamkeit der königlichen Societät zu Dublin auf den Gegenstand gerichtet und der Verfasser wurde von einer auserwählten Committée derselben ersucht, Versuche über Tabak in der Absicht anzustellen, um einige Fragen von praktischer Natur zu entscheiden, z. B. ob die Wurzel desselben Nicotianin enthält und in welcher Menge, und um das Verhältniss des Werthes von irländischem und Virginien-Tabak kennen zu lernen.

Des Verfassers Versuche wurden mit Durchschnittsproben von Virginien- und irländischem Tabak angestellt. Durch eine Anzahl von Versuchen ist der Verfasser zu dem Schlusse geleitet worden, dass die getrockneten Wurzeln von irländischem Tabak von vier bis zu fünf Theilen Nicotianin in hundert Theilen enthalten, und dass 1 Pfund guter Virginien-Tabak an Werthe ungefähr $2^1/_3$ Pfund gutem irländischem Tabak gleich ist.

Der Verfasser hat nach Beendigung seiner Versuche mit Vergnügen vernommen, dass einige Manufacturisten 1 Pfund Virginien-Tabak an Werthe ungefähr 2 Pfund irländischem Tabak für gleich halten. Es scheinen daher ihre Resultate mit denen ziemlich nahe zusammenzufallen, die aus einer chemischen Untersuchung hervorgegangen sind.

IV.

Ueber Nicotianin und einige seiner Verbindungen,

von

Edmund Davy,

Prof. der Chemie an der königlichen Societät zu Dublin.

(Aus the London and Edinburgh philosophic. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 293.)

Als der Verfasser im Jahre 1829 seine Versuche mit irländischem und Virginien-Tabak begann, war fast unsre ganze Kenntniss von dem im Tabak vorkommenden eigenthümlichen Principe, das der verstorbene Vauquelin Nicotianin nannte, auf seine Abhandlung über den Tabak*) beschränkt. Durch eine Reihe von Processen, in denen der ausgedrückte Saft des Tabaks durch Verdampfung auf ein Viertel seines Umfanges gebracht, dann in Alkohol digerirt, destillirt, wieder concentrirt, in Alkohol aufgelöst, dann bis zur Trockenheit abgedampft, in Wasser aufgelöst, mit Kali gesättigt und bis zur Trockenheit destillirt wurde, scheint Vauquelin eine dem kürzlich erzeugten Nicotianin ziemlich nahe kommende Flüssigkeit enthalten zu haben.

Der Verfasser vermied die weitläufigen Processe Vauquelin's um Nicotianin zu erhalten, und nahm blos das einfache Verfahren an, Tabak der Wirkung einer Kaliauflösung und darauf folgender Destillation zu unterwerfen. Das gebrauchte Alkali war in einigen Fällen schwach, in andern stark. In einigen Fällen wurde es mit dem Tabak ein oder zwei Tage lang macerirt, in andern wurde es in der Retorte zum Tabak hinzugethan und mit ihm zusammen destillirt. Andre fixe alkalische Substanzen in aufgelöstem Zustande wie Natron, Baryt, Strontian, Kalk können statt des Kalis gebraucht werden. Bei der Destillation stand das Thermometer zuweilen unter, im Allgemeinen aber auf dem Siedpuncte. Die unter so verschiedenen Umständen erzeugte Flüssigkeit ist nach einer vermittelst einer zweiten Destillation erfolgten Rectification eine wässerige Auflösung von Nicotianin, die folgende Eigenschaften hat. Sie ist farblos und durchsichtig. Ihr Geruch kommt dem des Tabaks sehr nahe, ist aber weit stechender. Ihr Geschmack ist

*) Annales de Chimie tome LXXI.

eigenthümlich und lässt einige Zeit einen scharfen beissenden Eindruck auf der Zunge. Sie färbt Curcumapapier braun; diese Wirkung aber ist nicht dauernd, sondern verschwindet allmählig, wenn man es der Luft aussetzt. Ihr specifisches Gewicht (nach wiederholten von zwei einsichtsvollen Zöglingen des Verfassers, dem Herrn Richard Austin und Herrn Johann Krogh, angestellten Versuchen, die ihn bei vielen seiner Versuche unterstützen) ist ungefähr das des destillirten Wassers. Sie neutralisirt die mineralischen und vegetabilischen Säuren, indem sie eigenthümliche Salze bildet, deren einige der Verfasser in einem krystallisirten und andre in einem unvollkommen krystallisirten Zustande erhalten hat. Sie erleidet keine sichtliche Veränderung, wenn sie eine beträchtlich lange Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Sie ist unter dem Siedpuncte des Wassers flüchtig. Sie schlägt die Mehrzahl der Metalle aus ihren Auflösungen nieder, wie Silber, Quecksilber, Zinn, Antimon, Mangan, mit einer weissen, Eisen mit einer grünen, Kobalt mit einer blassrothen und Gold und Platin mit einer gelben Farbe.

Salze von Nicotianin. — Eine Anzahl Nicotianinsalze, wie das salpetersaure, schwefelsaure u. s. w. krystallisiren in vier und sechsseitigen Prismen. Sie charakterisiren sich durch einen scharfen beissenden Geschmack ähnlich dem des wässerigen Nicotianins. Sie sind meistentheils im Wasser auflöslich, und werden leicht bei einer geringen Zunahme der Temperatur zersetzt. Das salpetersaure Salz ist so unbeständig, dass seine Zersetzung schon beginnt, wenn es einige Stunden in Auflösung gelassen wird, und eine röthliche Farbe annimmt. Der Verfasser hat aus seinen Versuchen den Schluss gemacht, dass Nicotianin aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, er ist aber noch nicht im Betreff der genauen Zusammensetzung desselben völlig befriedigt. Er stellte einige Versuche an, um die Wirkungen des wässerigen Nicotianins auf kleine Fische, Fliegen, Motten, Spinnen u. s. w. zu erproben. Einige in einem Glase mit Wasser verbreitete Tropfen desselben wirkten stark auf das Nervensystem kleiner Fische, indem sie ihnen sogleich eine ungewöhnliche aber nur momentane Lebensthätigkeit mittheilten, auf welche sogleich Erstarrung folgte.

Schmetterlinge, Motten, Spinnen werden bald getödtet, wenn sie in Berührung mit einer schwachen Auflösung von Nicotianin gebracht werden. Gemeine Fliegen widerstanden der Wirkung desselben besser als Spinnen, Drohnen, Bienen oder Wespen, und wenn sie eine kurze Zeit eingetaucht worden waren, erholten sie sich wieder, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren. Gemeine grosse Raupen zeigten, wenn sie von den Kohlpflanzen genommen und sogleich in eine schwache Auflösung von Nicotianin gebracht wurden, einige Thätigkeit, wurden aber sogleich unempfindlich, und da sie als todt betrachtet wurden, liess man sie ungefähr eine halbe Stunde in der Auflösung liegen. Darauf wurden sie in frisches Wasser gebracht, zeigten jedoch nicht die geringsten Symptome von Leben; als sie aber auf einen Grasplatz nahe bei dem Hause gebracht wurden, so erholten sie sich alle wieder und waren nach Verlauf einer Stunde sehr munter.

Der Verfasser ist der Meinung, dass wässeriges Nicotianin eine Menge nützlicher Anwendungen gewähren kann, z. B. bei Zubereitungen der Exemplare von Gegenständen der Naturgeschichte für das Museum, bei Verhinderung der zerstörenden Wirkungen der Insecten, welche Pflanzen und Bäumen in Gärten, Conservatorien u. s. w. nachtheilig sind. Und es ist höchst wahrscheinlich, dass die Nicotianinsalze nützliche medicinische Anwendungen gewähren werden.

Nachdem der Verfasser sich von der hauptsächlichsten bereits erwähnten Thatsache in Betreff des Nicotianins in Gewissheit gesetzt hatte, bemerkte er in the Quanterly Journal of science, Literature and Art vom December 1829, dass die Herren Posselt und Reimann vor kurzem ein vegetabilisches Alkali aus dem Tabak erhalten, seine Eigenschaften untersucht und dasselbe mit einer Menge von Säuren verbunden hatten. Obgleich aber diesen Chemikern mit Recht das Verdienst gebührt, dem Publicum eine anziehende Reihe von Thatsachen in Betreff des Nicotianins bekannt gemacht zu haben, so können des Verfassers Versuche, dazu dienen, doch ihre Resultate im Allgemeinen zu bestätigen und auch noch mehr Licht darüber zu verbreiten.

V.

Ueber eine bei Bereitung des Holzspiritus (pyroxylic spirit) erhaltene eigenthümliche Flüssigkeit,

von

H. Scanlan.

(Aus the London and Edinburgh phil. Magaz. third series No. 41. November 1835. S. 395.)

Der Verfasser ist vor einiger Zeit damit beschäftigt gewesen, Holzspiritus *) zu bereiten, eine Flüssigkeit, die jetzt sehr häufig in England statt Alkohols gebraucht wird, besonders in Hutmanufacturen, um Schellack und Mastix zum Steifen und Wasserdichtmachen der Hüte aufzulösen.

Bei dem Processe, den Herr Scanlan ausführt, erhält er eine Flüssigkeit von grösserem specifischem Gewicht, die aber einen niedern Siedpunct als Holzspiritus hat und sich noch in andrer Hinsicht davon unterscheidet.

Roher Holzspiritus wird in einer kupfernen Destillirblase von ihm einer Destillation unterworfen, um einigen Theer, der darin aufgelöst enthalten ist, abzusondern. Die ersten 15 Procent, welche überdestilliren, nimmt er weg, und verkauft sie als Holzspiritus. Diese Flüssigkeit enthält, so wie sie von dem Fabricanten des Holzspiritus kommt, viel freie Essigsäure und theerige Substanz.

Darauf sättigt der Verfasser die Essigsäure vermittelst gelöschten Kalkes, welcher die Absonderung von etwas Pech bewirkt.

Zunächst unterwirft er die gesättigte Flüssigkeit der Destillation, so lange als das destillirte Product von geringerem specifischem Gewichte als Wasser ist.

*) Er ist unter dem Namen Naphtha bei denen bekannt, die damit handeln und ihn verbrauchen. (Diese Flüssigkeit wurde im Jahre 1812 von Herrn Philipp Taylor entdeckt, der eine Nachricht über seine Eigenschaften bekannt machte und ihm den Namen Holzessigäther im Jahre 1822 gab. Siehe Phil. Mag. first series vol. LX. S. 315. In dem folgenden Jahre wurde sie von den Herrn Macaire und Marcet untersucht, von denen sie den Namen Holzspiritus erhielt. Siehe Bibliothèque universelle vom October 1823; und auch eine Abhandlung von den Herren Dumas und Péligot, Annales de Chimie et de Physique, tom. LVIII. S. 70.)

Diess letzte Product wird in einer Destillirblase rectificirt, die zum Theil die Einrichtung derer hat, welche lange Zeit auf dem Continente gebraucht wurden und jetzt in England zur Rectificirung des Spiritus allgemein angewendet werden. Sie besteht aus einem Siedekessel, in dem die der Destillation unterworfene Flüssigkeit enthalten ist, und einem Rectificator, der ein kupfernes Gefäss von eigenthümlicher Bauart ist und sich in einem Wasserbade befindet, das bei einer solchen Temperatur erhalten werden muss, bei der das Wasser in concreter Form bleibt, die flüchtigen Producte aber in dem dampfförmigen Zustande immer noch erhalten werden, bis sie in den letzten Theil des Apparates übergehn, wo sie verdichtet und zuletzt abgekühlt werden.

Bei diesem Processe der Rectification war der Verfasser nicht wenig überrascht, als er fand, dass das zuerst condensirte Product ein grösseres specifisches Gewicht hatte als das, welches ihm in der Destillation folgte; das erste nämlich 0,900, und das zweite 0,830. Auf letzteres folgt, wenn die Destillation weit genug getrieben wird, Wasser und ein Oel, welches bei seiner Aufbewahrung schwarz wird. Diejenige Flüssigkeit, welche 0,900 specifisches Gewicht hat, ist sehr gefärbt. Wird sie mit thierischer Kohle behandelt, so verschwindet ihre Farbe. Mittelst eines Wasserbades rectificirt ist nach Behandlung mit thierischer Kohle ihr specifisches Gewicht 0,911 und ihr Siedepunct ungefähr 132°.

In diesem Zustande ist sie farblos und brennbar, und hat einen starken, für die meisten Personen äusserst widrigen Geruch. Aetzkali zersetzt dieselbe sogleich, es bildet sich essigsaures Kali und wahrscheinlich auch kohlensaures. Wird gelöschter Kalk zu ihr hinzugesetzt, so bildet sie auch essigsauren Kalk. Copal wird durch dieselbe erweicht, aber sehr wenig davon wird aufgelöst. Bei der Verdünnung mit Wasser verhält sie sich nicht wie Alkohol von demselben specifischen Gewichte. Funfzig Maass davon mit funfzig Maass Wasser bei einer Temperatur von 54° vermischt gaben eine Temperaturerhöhung bis zu 61° und es entwickelte sich eine beträchtliche Menge Luft. Wurde die Mischung wieder bis zu 54° herabgebracht, so betrug sie nur 96,5 Maass und ihr specifisches Gewicht war 0,9861. Verdünnter Alkohol von 0,911 specifischem Gewichte

mass bei einer ähnlichen Behandlung 98 und sein specifisches Gewicht betrug 0,9659.

Lackmuspapier in dieselbe eingetaucht wurde nicht roth, wird sie aber der Luft ausgesetzt, so verdampft die Flüssigkeit und das Papier bleibt beständig roth.

Mit Wasser vermischt sie sich in jedem Verhältnisse und Wasser kann von ihr mittelst kohlensauren Kalis wie von verdünntem Alkohol abgesondert werden, was aber bei dem Holzspiritus nicht der Fall ist*).

VI.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze der Schwefelmethylensäure,

von

Robert J. Kane.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 397.)

Professor Kane hatte sich mit Versuchen über Holzspiritus beschäftigt, um die Richtigkeit von Liebig's Ansicht über seine Natur zu erproben, und hatte der königlichen irländischen Akademie die Bildung einer eigenthümlichen, der Schwefelweinsteinsäure analogen Säure vermittelst der Wirkung der Schwefelsäure angezeigt, ehe er Nachricht von Dumas's und Peligot's Untersuchungen über diesen Gegenstand erhielt. Da die Frage über die Natur desselben durch ihre Analyse bereits entschieden war, so beschränkte er sich daher auf die Darstellung der Geschichte der schwefelmethylensauren Salze, welchen Theil des Gegenstandes die französischen Chemiker nur obenhin berührt hatten.

Die Bereitung der schwefelmethylensauren Salze ist leicht. Ein Bleisalz kann man durch Vermischung des Holzspiritus mit einer gleichwiegenden Quantität Vitriolöl und mittelst Neutralisirung durch kohlensaures Blei erhalten. Es krystallisirt in schönen, langen rechtwinkligen Prismen. Ein Barytsalz kann

*) Es scheint viel Grund vorhanden zu sein, die hier von Herrn Scanlan beschriebene Flüssigkeit für blossen Brenz-Essiggeist durch Essigsäure verunreinigt zu halten.

man auf ähnliche Weise mittelst kohlensauren Barytes erhalten. Aus jedem von diesen beiden Salzen kann man die andern schwefelmethylensauren Salze durch doppelte Zersetzung mittelst eines auflöslichen, schwefelsauren Salzes erhalten.

Das schwefelmethylensaure Kali krystallisirt in rhomboëdrischen Tafeln, es ist leicht zerfliesslich. Bei Erhitzung giebt es Wasser, neutrales, schwefelsaures Methylen und schweflige Säure, und lässt einen kohligen Rückstand von schwefelsaurem Kali. Das arithmetisehe Mittel dreier Analysen gab folgende Zusammensetzung:

Kali	29,51
Schwefelsäure	50,10
Methylenäther	14,39
Krystallisationswasser	6,00
	100,00,

was mit der Formel übereinstimmt:

$$2\dddot{S} + \dot{K} + (2C + 3H + O) + \dot{H}.$$

Der schwefelmethylensaure Baryt krystallisirt in Tafeln. Das arithmetische Mittel zweier Analysen gab

Baryt	38,50
Schwefelsäure	40,21
Methylenäther	11,49
Krystallisationswasser	9,80
	100,00.

Dieses Salz wurde von Dumas analysirt. Er erhielt folgendes Resultat:

Baryt	38,6
Schwefelsäure	40,4
Methylenäther	11,1
Krystallisationswasser	9,9
	100,0.

Beide Analysen geben dieselbe Formel:

$$2\dddot{S} + \dot{Ba} + (2C + 3H + O) + 2\dot{H}.$$

Der schwefelmethylensaure Kalk krystallisirt in Octaëdern, welche wasserfrei sind. Sie zerfliessen leicht und sind nach dem arithmetischen Mittel zweier Analysen zusammengesetzt aus

Kalk	21,41
Schwefelsäure	60,25
Methylenäther	18,34
	100,00,

was die Formel giebt:

$$2\,\dddot{S} + \dot{Ca} + (2\,C + 3\,H + O).$$

Das schwefelmethylensaure Bleioxyd wird gewöhnlich in langen Prismen erhalten, welche leicht zerfliesslich sind und sehr leicht zersetzt werden, wobei sie in schwefelsaures Methylen und schwefelsaures Blei aufgelöst werden. Das arithmetische Mittel von sieben Analysen dieses Salzes giebt folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	49,76
Schwefelsäure	35,93
Methylenäther	9,81
Krystallisationswasser	4,50
	100,00,

was folgende Formel giebt:

$$2\,\dddot{S} + \dot{Pb} + (2\,C + 3\,H + O) + \bar{H}.$$

Bei zwei Gelegenheiten wurde ein Bleisalz in Tafeln wie das Barytsalz erhalten und enthielt vermuthlich 2 Atome Wasser. Jedoch hat Herr Professor Kane nicht genau die zur Erzeugung dieser Form nothwendigen Umstände bestimmt und folglich ist dieser Umstand noch zu untersuchen. Die Kupfer-, Nickel-, Natron-, Ammoniak-, Kalk-, Magnesia-, Thonerde- und Eisensalze sind durch doppelte Zersetzung gebildet worden, es würde aber zu viel Raum einnehmen, ihre Eigenschaften zu beschreiben. Aus der Art sie zu erhalten erhellt ihre Zusammensetzung.

Alle diese Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, verlieren es (effloresciren) beim Trocknen über Schwefelsäure. Diess Verfahren wurde angewendet um die vorhandene Menge dieses Wassers zu bestimmen.

Dr. Dalton bemerkte, er habe vor einigen Jahren (im Jahre 1829) Holzspiritus analysirt und gefunden, dass derselbe aus einem Atome chemisch mit einem Atome Wasser verbundenem ölbildendem Gase zusammengesetzt sei. Man schloss diess aus dem Verbrennen seiner Dämpfe mit Sauerstoff in Volta's Eudiometer. Er überzeugte sich auch davon, dass, wenn man ihn in einer Lampe verbrennt, er dieselbe Hitze hervorbringt, wie brennender verdünnter Alkohol, so dass die zwei Flüssigkeiten dieselben relativen Mengen von ölbildendem Gase und Wasser haben. Zugleich fand er, dass der brenzlichte Essig-

geist aus 3 Atomen Kohlenstoff, 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atome Sauerstoff oder vielmehr aus 1 Atome Kohlenoxydgase, worin 2 Atome ölbildendes Gas enthalten sind, bestehe. Diese Entdeckung wurde beim Verbrennen des Dampfes mittelst Sauerstoffes in Volta's Eudiometer gemacht.

VII.

Ueber eine neue Methode, die Gegenwart der Salzsäure in der Blausäure aufzufinden,

vom

Prof. Geoghegan.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 400.)

Dieses Verfahren geht seinem Wesen nach den angenommenen gewöhnlichen Verfahrungsarten voraus, die Stärke einer gegebenen Probe dieses Agens zu bestimmen. Die unauflöslichen Zusammensetzungen, welche das Chlor der Salzsäure eingeht und an deren Bildung Chemiker gewöhnlich ihre Gegenwart erkennen, gleichen bekanntlich in vieler Hinsicht denen, welche durch das Cyan bewerkstelligt werden, wenn sich dasselbe mit denselben Basen verbindet. Das von dem Herrn Dr. Geoghegan vorgeschlagene Verfahren ist auf die Eigenschaft gegründet, welche das Doppelsalz von Jodkalium und doppelt Cyanquecksilber besitzt, von Säuren zersetzt zu werden und dann doppelt Jodquecksilber zu erzeugen. Diese Zusammensetzung, welche von Liebig und darauf von Dr. Abzohn*) analysirt worden ist, wird leicht bereitet, indem das Jodkalium und das doppelte Cyanquecksilber in dem Verhältnisse von Atom zu Atom, nach erfolgter Auflösung eines jeden in einer kleinen Quantität heissem Wasser gemischt werden. Nach Verlauf einer kurzen Zeit bilden sich silberfarbige Schuppen (die denen des essigsauren Quecksilbers gleichen), welche das in Rede stehende Salz ausmachen. Aus dem Umstande, dass dieses Salz von allen gewöhnlichen Säuren zersetzt wird, würde dem Anscheine nach erhellen, dass es nicht

*) Dr. Abzohn's Abhandlung über diesen Gegenstand erschien in the Phil. Mag. und in the Annals, No. 5 vol. IX. S. 401.

im Stande sei die Anwesenheit der Salzsäure besonders zu beweisen; da aber die einzigen andern in der Blausäure aller Wahrscheinlichkeit nach vorkommenden Unreinigkeiten Schwefelsäure und Weinsteinsäure sind, so kann man, wenn die eigenthümlichen Proben auf diese letztern ihre Gegenwart darin nicht anzeigen, die Bildung des doppelten Jodquecksilbers nach Hinzufügung einer krystallinischen Schuppe oder der Auflösung des oben erwähnten Doppelsalzes, als entscheidenden Beweis für die Anwesenheit der Salzsäure betrachten. Hierzu kommt noch, dass die einzige Blausäure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach Schwefelsäure enthält (nämlich die aus Cyaneisenkalium bereitete) im Allgemeinen rücksichtlich ihres Ursprunges erkannt werden kann, da sie eine etwas bläuliche oder bläulichgrüne Farbe hat, durch die sie sich völlig unterscheidet. Die oben angegebene Verfahrungsart die Anwesenheit der Salzsäure zu entdecken, hat vor der gewöhnlich angewendeten den Vortheil ihrer sehr leichten Anwendbarkeit voraus, und die Bildung ist ganz einfach. Man ist durch dieselbe im Stande $\frac{1}{4500}$ der Säure zu entdecken. Erfolgt nach Hinzusetzung des Salzes keine Veränderung der Farbe, so können wir daraus schliessen, dass die Probe von Blausäure keine der darauf folgenden Bestimmung ihrer Stärke hindernde Unreinigkeit enthalte. Diess Verfahren ist jedoch bei der mit Alkohol versetzten in Deutschland gebräuchlichen Säure nicht anwendbar, da das doppelte Jodquecksilber im Spiritus auflöslich ist, und eine farblose Auflösung darbietet. Hat man sich von der Gegenwart der Salzsäure in Gewissheit gesetzt, so kann man ihre Neutralisirung leicht dadurch bewerkstelligen, dass man nach und nach kleine Theile niedergeschlagenen kohlensauren Kalkes so lange hinzusetzt, als sich noch etwas davon auflöst. Bleibt der Kalk unaufgelöst, so ist die Salzsäure entfernt, und nur dann erst kann man zur Bestimmung der Stärke der zu prüfenden Probe mit einiger Hoffnung ein richtiges Resultat zu erhalte , schreiten. Das Verfahren des Dr. Ure dieses letztere auszuführen, bietet für gewöhnliche Fälle hinlängliche Richtigkeit dar, wenn wir statt des rothen Präcipitates, den er anwendet, reines Quecksilberoxyd gebrauchen, da, ungerechnet der Gegenwart der Mennige und anderer Unreinigkeiten, der rothe Präcipitat selten oder vielleicht nie von salpetersauren

Quecksilberoxyd frei ist. Wünscht man vollkommene Genauigkeit, so ist das beste und wahrscheinlich eben so einfache Verfahren als das oben angeführte, die Bildung des Cyansilbers durch Hinzusetzung von salpetersaurem Silber.

VIII.

Ueber das Bleichen gewisser Varietäten des Torfes, um eine weisse Faser zur Papierbereitung hervorzubringen,

von

R. MALLET.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 401.)

Die dazu gebrauchte Art von Torf ist unmittelbar unter der vegetabilischen Oberfläche fast jedes niedrig gelegenen Bodens oder flachen Morastes in Irland vorhanden, und man findet denselben häufig in einer ungefähr 3 Fuss dicken Schicht. Er besteht aus Blättern und Stengeln verschiedener Moosarten, so wie aus den Wurzeln und Fasern vieler kleiner Wasser- und Sumpfpflanzen u. s. w., die sich in der ersten Periode der Zersetzung befinden, welche den Charakter jedes Torfmoores ausmacht.

Die Fasern sind zähe, behalten in den meisten Fällen ihre ursprüngliche Form vollkommen bei und sind mehr oder weniger in parallele Schichten gereiht. Ihre Farbe ist röthlichbraun und ihr specifisches Gewicht, je nachdem sie von verschiedenen Lagern erhalten wird, wechselt von 0,360 bis zu 0,650. Man hat den Vorschlag gemacht die gebleichte Faser davon entweder allein, oder statt der verschiedenen jetzt beim Lumpenpapier gewöhnlichen Verfälschungen, wie Kreide, Gips, Thon, Abgänge von Baumwolle, Haar, Lederabfälle, u. s. w. zur Papierbereitung zu gebrauchen.

Dasselbe Material kann, ohne gebleicht zu werden, in eine vortreffliche Art von Pappe blos durch den Druck unter einer hydraulischen oder andern Presse verwandelt werden und durch darauffolgende in einem ausgetrockneten Gefässe vorgenommene Sättigung mit Leim und Syrup, trocknendem Oel, Harze und Oel oder irgend einem andern angemessenen Materiale. Nach einer

solchen Behandlung wird sie der Wirkung des hohen Dampfdruckes wiederstehn.

Diese Gattung von Torf enthält im feuchten Zustande 8 bis 11 Procent Asche, und im lufttrocknen 4 bis 6 Procent Wasser. Die Asche hat eine weisse oder gelblichweise Farbe und enthält

Kohlensauren Kalk	69,5
Kieselerde	3,0
Thonerde	17,0
Eisenoxyd	8,0
Verlust	2,5
	100,0.

Der Verfasser kann den Verlust bei dieser Analyse nicht erklären, und ist nicht im Stande gewesen dieselbe zu wiederholen. Er behauptet, dass Asche von dem untern Theile desselben Lagers, wo dieser rothe Torf gefunden wurde, ein ganz verschiedenes Resultat giebt, nämlich:

Kohlensauren Kalk	21,0
Schwefelsauren Kalk	5,5
Kieselerde	24,5
Thonerde	26,3
Eisenoxyd	22,0
Verlust	0,7
	100,0.

Die faserige Substanz dieses rothen Torfes ist sehr innig mit verschiedenen zersetzten Pflanzenstoffen verbunden, die aber den Extractivstoff in sehr grosser Menge enthalten, dem Berzelius den Namen *Gein*, von γῆ die Erde, gegeben hat. Der von dem sogleich zu beschreibenden Torfe erhaltene Extract scheint fast derselbe, den er beschreibt, Ulmin in einem unreinen Zustande zu sein.

Der zur Papierbereitung zu bleichende Torf wird in kaltem Wasser erweicht, bis sich seine Theile beim Schütteln absondern. Die feineren Theilchen werden abgewaschen. Die Faser, welche zurückbleibt, wird auf kaltem Wege mit einer sehr verdünnten Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron, welche blos 50 Gran Alkali auf ein Quart Wasser enthält, digerirt. Die Auflösung, welche das Gein in aufgelöstem Zustand enthält, wird aus den Fasern ausgedrückt. Die letztern werden alsdann einige Zeit lang in sehr verdünnte Schwefelsäure gelegt, die aus 150 Gran käuflicher Schwefelsäure in einem Quart Wasser besteht. Hierdurch werden Eisen und

Ammoniak, wenn letzteres im Torfe vorhanden ist, aufgelöst. Die Fasern werden jetzt wieder durch Ausdrücken von der verdünnten Säure abgesondert und mit verdünnter Auflösung von Chlorkalk von der Stärke, wie ihn die Papierfabricanten insgemein zum Bleichen feiner Lumpen gebrauchen, digerirt. Nach dem Bleichen wird die Flüssigkeit aus den Fasern ausgepresst, dieselben werden gut gewaschen, und von dem Fabricanten zu seinem Zwecke gebraucht.

Die durch das Aetzkali erhaltene äusserst dunkelfarbige Auflösung wird jetzt mit einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Säure der vorhergehenden Waschungen kann zum Theil von dem Fabricanten dazu gebraucht werden. Das Alkali wird neutralisirt und das Gein niedergeschlagen. Es wird auf einem Filter oder durch andere passende Mittel gesammelt, mit kaltem Wasser wohl gewaschen und endlich durch ein Dampfbad getrocknet, worauf es nach völliger Abtrocknung aufhört im Wasser auflöslich zu sein. Es kann jetzt in der Oelmalerei oder in der a tempera Malerei als eine Farbe gebraucht werden, und giebt eine herrlichbraune Tusche.

Die Auflösung, aus welcher dasselbe abgesondert wurde, enthält schwefelsaures Kali, und zuweilen auch in sehr kleiner Menge schwefelsaures Ammoniak.

Die Menge von auflöslicher Substanz in dem behandelten Torfe betrug von 14 bis 30 Procent; und man kann von 100 Pfund Torf von gehöriger Qualität ungefähr 18 Pfund schöne Masse zur Papierfabrication taugliche Fasern und noch weit mehr von solchen gröbern und nicht so weissen erhalten.

Wenn der Torf in dem Chlorkalke digerirt wird, so schwimmt einige Zeit nachher ein dünnes aus einer ölig aussehenden Substanz bestehendes Häutchen auf der Auflösung, das man bei sorgfältigem Verfahren in kleiner Quantität erhalten kann. Es scheint diess eine Mischung von einem Gummiharze mit einer wachsartigen Substanz und einem künstlichen Campher zu sein.

Diese Substanz riecht wie gemeiner Campher. Ihr specifisches Gewicht ist 0,990, was etwas mehr als das des Camphers ist. Sie ist bei gewöhnlichen Temperaturen zum Theil fest, zum Theil flüssig. Ist sie des damit verbundenen Wassers beraubt, so zeigt sie Neigung zu krystallisiren. Der mehr

flüssige Theil derselben verdunstet nach und nach, wenn sie der Luft ausgesetzt wird und an dem Gefässe, das sie enthielt, bleibt ein Firniss zurück. Ihr Schmelzpunct liegt zwischen 290 und 300°. Sie verdampft schnell zwischen diesem und ihrem Siedpuncte, der ungefähr 360° zu sein scheint. So wie sie einkocht, steigt ihr Siedepunct. Sie ist im Wasser unauflöslich; dagegen löst sich ein grosser Theil in Alkohol auf und das Uebrige ist in Aetzkali und in fixen Oelen auflöslich.

Probespiritus löst aus derselben eine sehr geringe Quantität von einer Substanz auf, welche ein Gummiharz zu sein scheint. Sie wird von der Rothglühhitze in verschlossenen Gefässen gänzlich zersetzt, so wie auch von concentrirter und kochender Schwefelsäure, welche sie verkohlt und zu einer dem künstlichen Gerbstoffe analogen Substanz verwandelt.

Der Bister oder der Farbestoff, den man von dem Torfe erhält, wird weder von Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff noch von Zinnchlorür angegriffen. Starke Salpetersäure verändert seine Farbe nicht, obgleich derselbe von ihr, wenn sie lange darauf steht, zersetzt wird. Chlor bleicht ihn langsam; Aetzkali löst ihn wieder auf. Von den Strahlen der Sonne wird er nur ganz wenig gebleicht, auch zeigt er nach gehörigem Waschen und Abtrocknen keine Neigung zu zerfliessen. Er ist daher eine vortreffliche Farbe zur Verfertigung bunten Papieres und zu andern dergleichen Dingen, da wenige gemeine Agentien ihm schaden und er von Oberflächen durch ein Alkali leicht entfernt werden kann*).

Die oben angegebenen Mengenverhältnisse der nützlichen Producte können blos als Annäherungen betrachtet werden, da sie von Versuchen abgeleitet wurden, die nach einem kleinen Maassstabe angestellt waren. Wahrscheinlich würden weit höhere Verhältnisse herausgekommen und die verhältnissmässigen Untersten der Zubereitung des Materials bei weitem verringert worden sein, wenn grössere Quantitäten behandelt worden wären.

*) Siehe eine Abhandlung von dem verstorbenen Dr. Macculloch in Trans. Geol. Soc. first series vol. II.; oder Phil. Mag. first series vol. LIV. S. 215, 271.

Metallurgische Chemie.

I.

Bericht über das Resultat der mit dem Cabrol'schen Apparate in den Hohöfen von Alais (Gard) angestellten Versuche),*

von

THIBAUD, Bergingenieur.

(Annales des Mines Tome VIII. 3ème serie.)

Das Verfahren, bei den Hohöfenprocessen erwärmte Luft anzuwenden, hat seit seiner Einführung in Frankreich keine so allgemeine Anwendung gefunden, als man es anfangs hoffte. Die Abneigung einer grossen Menge Hohöfenbesitzer gegen diess Verfahren kann eines Theils dem Umstande zugeschrieben werden, dass die zu diesem Behufe errichteten Apparate je nach den Localitäten sehr abweichende Resultate gegeben, und anfangs nicht immer die Erwartungen, die man sich davon gemacht hatte, befriedigt haben, — andern Theils aber dem, dass überhaupt ihre Anlage sehr kostspielig ist, sie einen grossen Raum einnehmen, häufige Reparaturen nöthig machen, vorzüglich wenn man die Temperatur der Luft sehr hoch steigern will, und folglich oft Veranlassung geben, dass die Arbeit unterbrochen werden muss. Diese Apparate sind in ihrer Einrichtung und Gestalt verschieden, stimmen aber alle darin überein, dass die atmosphärische Luft vom Brennmaterial getrennt ist, durch welches sie erhitzt wird, und ohne irgend eine Veränderung in dem innern Raume des Hohofens ankommt.

*) Vergl. d. J. Bd. VI. 202.

Herr Cabrol, früher Director der Eisenwerke von Decazeville (Aveyron), wendet, statt gewöhnliche erhitzte atmosphärische Luft in den Hohofen zu leiten, zu diesem Behufe ein sehr stark erhitztes Gemeng von atmosphärischer Luft und Gasen an, die er durchs Verbrennen von Steinkohlen erhält. Er hat zu diesem Zwecke einen äusserst einfachen und sinnreichen Apparat erdacht.

Derselbe besteht aus einem Heerd, der in eine Art Behälter oder Kasten von Gusseisen gestellt ist, und am Boden mit dem Regulator des Blasebalges, oben aber mit dem Windcanal in Verbindung steht. Die durch die Maschine gelieferte Luft durchströmt diesen glühenden Heerd, und zersetzt sich da theilweise, indem sie sich mehr oder weniger stark erhitzt, je nach der Schnelligkeit ihres Durchströmens, der Oberfläche des Rostes und der Menge von Brennmaterial, die sie da angehäuft findet. Unmittelbar darauf kommt sie in dem Hohofen an. Der Heerd ist inwendig ausgefüttert, so dass der Windcanal aus feuerfesten Backsteinen durch Kohlenpulver von dem gusseisernen Behälter getrennt ist, um allem Verlust an Wärme vorzubeugen. Der Heerd und jener Kasten sind in einem noch grösseren gusseisernen Behälter eingeschlossen, der auf die Weise eingerichtet ist, dass der Arbeiter, der den Dienst bei dem Apparate hat, nach Willkühr eintreten kann, um theils Brennmaterial auf den Rost zu werfen, theils die Asche wegzunehmen, die denselben verstopfen kann. Der Apparat bei den mit Holzkohlen gespeisten Oefen ist viel kleiner, und hat nur einen Behälter, der zugleich als Heerd dient; der Arbeiter geht hier nicht hinein, sondern wirft das Holz oder die Holzkohle von obenher durch einen Trichter mit doppeltem Schieber hinein; die Asche wird bei jedem Abstiche, wenn die Blasebälge nicht gehen, weggeschafft. Bei den Oefen, die mit Coaks arbeiten, kann die Asche der Steinkohlen den Rost verschütten, und der Arbeiter muss nothwendig in den Apparat hineingehen können, um ihn von Zeit zu Zeit zu reinigen. Zu Alais wurde die Steinkohle durch dieselbe Thüre eingebracht und man bediente sich keiner trichterartigen Oeffnung von oben. Durch sehr sinnreiche Einrichtungen kann diess ohne Anhalten der Blasebälge oder irgend einer Unterbrechung der Arbeit geschehen, und der Arbeiter, dem dieser Dienst obliegt, ist durchaus weder

durch die Hitze noch durch die comprimirte Luft, worin er sich befindet, belästigt.

Dieser Apparat, den Herr Cabrol *„Apparat mit reducirenden Gasen“* (appareil à gaz réducteurs) nennt, und worauf er ein Patent genommen hat, wurde bei einem Hohofen der Eisenhütten-Compagnie zu Alais im October 1834 einer Prüfung unterworfen; er entwickelte eine hohe Temperatur und die Ausbeute war die doppelte; allein aus Mangel an guten Wasserröhren und hinreichendem Vorrath an Brennmaterial war man genöthigt, diesen Versuch einstweilen einzustellen, und er konnte nur erst im Laufe des Januars von 1835 wieder vorgenommen werden.

Ich werde mich begnügen, in diesem Berichte die praktischen und ökonomischen Resultate anzugeben, und sie mit denen, die man früher auf demselben Eisenwerke mittelst kalter Luft erhalten hatte, zu vergleichen; diess werde ich um so besser können, als ich bei diesen Versuchen tagtäglich mit thätig, und der frühere Gang der Hohöfen mir bekannt war, und alle die numerischen Resultate aus den Rechnungsbüchern der Compagnie entlehnt sind, welche dieselben mit der grössten Bereitwilligkeit zu meiner Verfügung stellte. Endlich glaubte ich, würde es auch von Nutzen sein, die Resultate dieses Versuchs mit denen zu vergleichen, welche man in Frankreich und England mittelst warmer Luft erhalten hat. Uebrigens glaube ich hier nicht in theoretische Erörterungen über die Unterschiede eingehen zu dürfen, welche zwischen dem Verfahren des Herrn Cabrol und diesem letzteren Statt finden können, eben so wenig wie über den Einfluss der von seinem Apparate gelieferten Gase auf den Gang des Hohofens. Bevor ich zu diesen Versuches selbst übergehe, glaube ich noch eine kurze Beschreibung der Lage des Eisenwerkes von Alais geben zu müssen, und anzuführen, wie man das Gusseisen gewann, als jener Versuch vorgenommen wurde.

Das Eisenwerk von Alais besitzt drei Hohöfen, äusserdem eine grosse englische Frischschmiede, wo das Eisen weiter bearbeitet wird. Diese Oefen sind 14 Meter hoch, im Kohlensack 4 Meter, und in der Rast 1,80^{m} breit. Das Gestell und die Rast sind aus feuerfesten Backsteinen gebaut.

Zwei Dampfmaschinen von 60 bis 70 Pferdekraft treiben

die Blasebälge; eine von ihnen reicht hin für zwei Hohöfen und die Frischfeuer. Die Blasebälge sind mit einem Wasser- und zwei Stempelregulatoren versehen. Das Ganze ist in England von den Herren Dawys gebaut und arbeitet zur Zufriedenheit. Jeder Ofen braucht 60 bis 80 Cubikmeter Luft pro Minute, deren Temperatur 10° C. ist; und an der Düse gemessen unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 0,^{m}10 steht; am Regulator ist dieser Druck 0,^{m}115. Wenn der Ofen in vollem Gange ist, und seine Normal-Temperatur erreicht hat, empfängt er die Luft durch zwei Düsen von 35 bis 36 Linien Durchmesser, oder auch durch drei, die so gross sind, dass sie die 80 Cubikmeter durchlassen. Wenn die Maschine blos für einen einzigen Ofen Luft liefert, so giebt sie in der Minute acht Hube, und man hat sie während der ganzen Zeit dieser Versuche auf diese Weise arbeiten lassen, so dass immer dieselbe Quantität Luft geliefert wurde. Die beiden Düsen wurden allmählig bis auf 45 Linien erweitert, um der Luft den Durchgang zu lassen.

Das Erz wird aus Gruben, die der Compagnie gehören und in der Nähe liegen, ausgebracht, ist wasserhaltig und thonig, oft mit Höhlungen durchzogen, und von sehr guter Qualität, denn es giebt nach dem Rösten 45 bis 55 pro C. weisses oder halbirtes Roheisen.

Das Brennmaterial sind Coaks, die aus in der Nähe von Alais brechenden Steinkohlen gewonnen werden. Ihre Reinheit ist je nach der Grube verschieden, und je nach dem man sie aus grossen oder kleinen Steinkohlen gewinnt, endlich je nach der Bank, aus der diese letzteren ausgebeutet werden. So enthalten:

Coaks	von	Rochebelle	4 bis 6	Procent	Asche
-	-	Trescol	6 - 18	-	-
-	-	Bességes	6 - 18	-	-

Man hat auch zu wiederholten Malen eine Mischung von Coaks mit rohen Rocheheller Steinkohlen in verschiedenen Verhältnissen anzuwenden versucht; diese Steinkohle hinterlässt nur 2 bis 3 Procent Asche, und verliert bei der Destillation in verschlossenen Gefässen nicht mehr als 18 bis 20 Procent; sie ist also sehr rein und sehr reich an Kohlenstoff. Aber sie ist sehr weich, oft sehr klein, decrepitirt im Feuer, und zerfällt da

theilweise in Pulver; diess ist ein grosses Hinderniss, das ihrer grössern Anwendung beim Hohofenbetriebe entgegensteht.

Bis jetzt sind zwei von den Hohöfen von Alais im Gange gewesen. Aus No. I hat man seit dem 1. März 1832 Roheisen gewonnen, und er wurde bis zum 10. Sept. 1834, also 31 Monate lang im Gange erhalten, doch hätte er noch viel länger arbeiten können. Der zweite war seit dem 6. März 1832 bis zum 12. Mai 1834 beständig im Gange.

Seitdem arbeitete er nur mit Unterbrechungen, nämlich vom 14. October bis 24. Nov. 1834; dann bei dem ersten Versuch mit dem Cabrol'schen Apparate; und vom 11. Januar bis 28. Februar 1835; dann arbeitete er noch bei dem zweiten Versuche mit diesem Apparate; zu dieser letztern Zeit aber wurde die Arbeit mit ihm eingestellt.

No. I wurde 1832 nur mit schlechten Coaks und mit Erzen beschickt, deren mittlerer Gehalt 44 Procent war, dabei liess man die Blasebälge nur wenig wirken, und die tägliche mittlere Ausbeute betrug in diesem Jahre nicht mehr als 3600 Kilogrammen Gusseisen.

In den Jahren 1833 und 1834 wurde dieser Gang bedeutend verbessert; die sorgfältiger gattirten Erze gaben 45 bis 55, ja selbst 60 Procent Ausbeute; die Coaks wurden auch mit grösserer Sorgfalt bereitet, der Wind weniger gespart, und die Production an Roheisen war nun weit beträchtlicher. So erhielt man mit Coaks allein täglich 5500 bis 6500 Kilogrammen Roheisen, ja manch Mal mehr als 7000 Kilogrammen; und zu 1000 Kilogrammen Gusseisen brauchte man durchschnittlich 800 bis 1000 Kilogrammen Coaks. Vermischte man die Coaks mit Steinkohlen in verschiedenen Verhältnissen, so war die Ausbeute oft unter 4500 Kilogrammen, und nur selten stieg sie bis auf 6500 Kilogrammen. Die mittlere Ausbeute für 1833 betrug täglich 4546 und für 1834 5867 Kilogrammen.

Der Verbrauch an Brennmaterial war durchschnittlich:

Im Jahre 1833	Steinkohlen 606;	Coaks	1,824
- - 1834	- 368;	-	1,775

Mittlerer Verbrauch auf Coaks berechnet, auf 1000 Kilogr. Roheisen { für 1833, 2,127; für 1834, 1,959.

Man hat ausserdem bemerkt, dass in dem Maasse, als die Menge der Steinkohlen im Verhältniss zu den Coaks wächst,

die Production, wie auch die Temperatur abnehmen; die Schlakken werden zähe, die Arbeit schwierig, das Roheisen kalt und blasig. Man hat nie mehr als die Hälfte nehmen, und selbst hiermit nicht längere Zeit aushalten können, ohne den Gang des Ofens ins Stocken zu bringen, und sich dem auszusetzen, dass er sich verstopfe.

So war die tägliche mittlere Production des Ofens No. I:

Im Juni 1833	mit 1/8	Steink.,	7/8	Coaks,	5,174	Kil. Roheisen.
- Juli	- - 1/4	-	3/4	-	4,710	- -
- Aug.	- - 1/2	-	1/2	-	4,040	- -
- Sept.	- - 1/4	-	3/4	-	4,222	- -
- Oct.	- - 1/5	-	4/5	-	4,588	- -
- Nov.	- - 0	-	1	-	5,858	- -
- Dec.	- - 0	-	1	-	7,908	- -
- Jan. 1834	- 1/4	-	3/4	-	6,759	- -
- Febr.	- - 2/5	-	3/5	-	5,945	- -
- Mrz., Apr., Mai	1/6	-	5/6	-	5,600	- -
- Juni	- - 0	-	1	-	6,410	- -
- Juli	- - 0	-	1	-	7,219	- -

Im Ofen No. II beschickte man beinahe beständig mit einem Gemeng von Steinkohlen und Coaks in verschiedenen Verhältnissen und zwar betrug die Menge der Steinkohlen von 1/8 bis 1/2; selbst wenn man bei No. I diese letztere Menge nicht überschreiten, noch längere Zeit damit anhalten konnte. Die Ausbeute dieses Ofens war übrigens im Allgemeinen schwächer, theils weil man den Wind mehr sparte, theils weil dieser Ofen beinahe beständig abgekühlt wurde, in Folge der beinahe ununterbrochenen Anwendung der Steinkohlen, welche in grösserer oder geringerer Menge statt der Coaks genommen wurden. In folgender Tabelle findet man die Hauptresultate der Campagne dieser beiden Oefen während der Jahre 1833 und 1834 zusammengestellt, wo sie theils mit Coaks allein, theils mit diesem Brennmaterial und Steinkohlen zusammen beschickt wurden.

Es sind aus Gründen, die gleich nachher angegeben werden sollen, die Resultate verschiedener, einer Ausnahme machender Schmelzungen nicht mit angeführt, um nur diejenigen zu haben, woraus man das Normal-Resultat einer guten Campagne theils mit Coaks allein, theils mit Steinkohlen und Coaks entnehmen könnte. Auf diese Weise konnte man einen Anhal-

tepunct zur Vergleichung mit den von dem Cabrol'schen Apparate gelieferten Resultaten erhalten.

Hauptresultate der Campagne der Hohöfen von Alais, welche mit kalter Luft, und theils blos mit Coaks, theils mit Coaks und Steinkohlen zusammen gespeist wurden. Tabelle No. I.

	Mit Coaks allein			Mit Coaks und Steinkohlen				
	Ofen No. I.		Mittl. Zahl e. g. Camp.	Ofen No. I.		Ofen No. II.		Mittl. Zahl e. g. Camp.
	1833	1834		1833	1834	1833	1834	
Dauer der Campagne Tage	212	102	-	153	151	183	120	-
Zusammensetzung der Gichten: Brennmaterial -	300	300	300	C. 225 / St. 75	250 / 50	215 / 85	220 / 80	225 / 75
Altes Roheisen -	3,3	1,8	5	1,7	1,2	0,5	0,3	5
Geröstetes Erz -	272	218	226	249	257	243	258	242
Frischschlacke -	-	2,4	6	-	7,8	2,1	7,5	6
Zuschlag . . . -	87	73	75	78	83	71	76	75
Zahl d. Gichten in 24 St.: Maximum . . -	51	54	-	40	45	41	38	-
Mittelzahl . . -	44	59	50	37	42	37	36	39
Ausbeute an Gusseis. während 24 St.: Maximum . . Kil.	7908	7219	-	5174	7759	5232	5129	-
Mittelzahl . . -	5598	6465	6000	4546	5867	4329	4905	5000
Ausbeute des Erzes in -	45	53	50	49	52	47	50	50
1000 Kil. Roheisen brauchten: Geröstetes Erz -	2214	1867	2000	2044	1906	2113	1984	2000
Zuschlag . . -	697	616	650	639	596	615	565	600
Steinkohle . . -	-	-	-	606	368	734	601	600
Coaks . . . -	2887	2506	2400	1824	1775	1835	1635	1800
Sämmtliches Brennmaterial auf Coaks berechnet.	2887	2506	2400	2127	1959	2209	1935	2100

In dieser Tabelle ist die Schmelzcampagne von No. I im Jahre 1832 mit Coaks allein deshalb nicht mit erwähnt, weil dabei eine Menge nachtheiliger Umstände vorfielen, die nicht Statt finden dürfen. Gleichfalls ist auch die Schmelzcampagne des Ofens No. II mit Coaks allein während der drei ersten Monate des Jahres 1833 weggelassen, weil diess gerade in die Zeit fiel, wo er angebrannt wurde, und man da den Wind sehr sparte, weswegen die Ausbeute auch nur gering war und der Verbrauch an Coaks über drei Mal so viel, als die gewonnene Menge Roheisen betrug. Man begreift, dass die in dieser Periode erhaltenen Resultate nicht mit denen des Ofen No. I verglichen werden können, der zwei Jahre lang beständig im Gange war; und da der Ofen No. II nur im Mai zwölf Tage lang mit Coaks allein arbeitete, so hielt man es für überflüssig, dessen Erwähnung zu thun.

Vor Vergleichung dieser Resultate mit denen die bei Anwendung des Cabrol'schen Apparats erhalten wurden, ist es nöthig, die ungünstigen Umstände kennen zu lernen, unter denen diese Versuche Statt fanden, so wie den Zustand, worin sich zu dieser Zeit der Ofen No. II befand.

Wie früher erwähnt wurde, war dieser Ofen beständig mit einem Gemeng von Steinkohlen und Coaks und mit wenig Wind im Gange erhalten worden; die Temperatur war darin niemals sehr hoch gestiegen. Nachdem man ihn den 12. Mai 1834 verstopft hatte, begnügte man sich, von Zeit zu Zeit Oeffnungen hineinzumachen, und ihn bis zu zwei Dritteln mit Ueberresten und Ausschuss von Coaks bis zum 11. Januar 1835 vollzuhalten, zu welcher Zeit er wieder zu Versuchen in Gang gesetzt wurde. Er war also sehr kalt, und die Wände des Gestells und der Rast waren mit halbgeschmolzenen Substanzen ausgefüttert. Ferner waren die Coaks, die man seit sehr langer Zeit in Vorrath hatte von der schlechtesten Beschaffenheit; der Regen und die Ueberschwemmungen, denen sie ausgesetzt gewesen waren, hatten sie mit Erde imprägnirt und in lauter kleine Stückchen verwandelt. Sie waren übrigens, wegen Mangel an guten Steinkohlen, aus sehr magern gewonnen, weswegen sie durchaus nicht geeignet waren, einen durch so lange Ruhe erkalteten Ofen wieder zu erhitzen, und eben so wenig

ıen grossen Zusatz von Erz vertragen konnten. Indessen tte man keine andern, und so war man gezwungen sie anıwenden.

Vom 12. bis 22. Januar 1835 wurde anfangs mit kalter uft gespeist. Eine Gicht bestand aus 270 Kilogrammen Erz ıd 300 Kilogrammen Coaks, aber bald bemerkte man, dass sie ı stark war, und am 17. Januar wurde sie bis auf 220 Kilorammen vermindert.

Ungeachtet dieser starken Verminderung fuhr der Ofen fort ch abzukühlen, das Gestell und die Formen verstopften sich ımer mehr mit verhärteten Substanzen, der Wind drang nur hwierig hindurch, und trieb die Flamme gegen das Tümpelch. Die an den Formen ansitzenden Substanzen waren so ırt, dass sie allen Anstrengungen, sie loszubrechen, widernden, sie verlängerten sich im Innern bis sie sich berührten ıd man war, um die Arbeit fortzusetzen, genöthigt, die Foren einen Fuss höher als gewöhnlich anzubringen. Der Zuand des Ofens war sehr beunruhigend, und meine Meinung ar, die Erzgichten noch kleiner zu machen, so wie den Verıch mit den Apparaten nur dann erst anzustellen, wenn er ieder erhitzt sein würde.

Allein der Vorrath an Brennmaterial war sehr zusammeneschmolzen, und Herr Cabrol, der sich nach seinen bei den lohöfen von Chèvres und Alais angestellten Versuchen, des leizvermögens seines Apparats vergewissert glaubte, und auserdem befürchtete, dass zu bald Mangel an Brennmaterial eineten würde, entschloss sich, ihn unter so ungünstigen Umtänden in Gang zu setzen.

Die Heerde wurden also angezündet und vom 23. Januar is zum nächsten 28. Februar in Wirksamkeit erhalten; die Maıchine wechselte 8 Mal und lieferte in der Minute immer 80 Kubikmeter Luft. Da blos zwei Behälter und zwei Heerde waen, so nahm man die Düse von hinten weg, und liess den eiden andern, so wie den Formen, passende Durchmesser für len Durchgang der erhitzten Gase.

In den ersten Tagen hatten dieselben kaum die Temperaır des schmelzenden Zinks, und der Durchmesser der Düsen rar damals ungefähr 40 Linien; er wurde allmählig bis auf

44 und 45 Linien erweitert; der Durchmesser der Formen war 54 Linien; die Temperatur der Gase überstieg zu dieser Zeit 400°.

Der Einfluss dieser erhitzten Gase machte sich bald bemerkbar; die Verstopfungen geschahen seltner, die Formen wurden zu gleicher Zeit hell, und die Arbeit ging leichter von Statten. Während in der ersten Periode von 11 Tagen, wo mit kalter Luft gespeist worden war, man täglich kaum eine durchschnittliche Ausbeute von 7,045 Kilogrammen hatte erhalten können, welche bei Fortsetzung der Arbeit noch geringer zu werden drohte, erhielt man in der zweiten 8½tägigen Periode, während welcher die Erzgichten allmählig vergrössert wurden, täglich durchschnittlich 7,535 Kilogrammen Roheisen, und zwar wurden dabei auf 1000 Kilogrammen Roheisen statt 3,097 Kilogrammen Coaks, blos 2,037 verbraucht.

Resultate über den Gang des Hohofens von Alais mit dem Cabrol'schen Apparate, Tabelle No. II.

Datum der Versuche und Nummern der Perioden.	Dauer der Perioden	Zusammens. d. Gichten in Kilogr.							Zahl der Gichten wäh. 24 Stund.	Menge d. in 24 St. erhalt. Gusseisens	Verb. v. Brennm. auf 1000 Kil. Roheisen							Sämmtl. Menge d. gewonnenen Roheisens	Durch d. Apparat verbr. Steinkohl.			Anmerkungen
		Coaks	Steinkohlen	Tot. Summe	Erz	Zuschlag	Frischschl.	Al. Gusseisen			Coaks	Steinkohlen	Sämmtliches Brennm. auf Coaks ber.	Erz	Zuschlag	Schlacken	Alt. Roheisen		In jeder Periode	A. d. T. R.	Täglich	
	Tage									Kil.								Kil.	Kil.	Kil.	Kil.	
No. I. v. 12. b. 22. Januar 1835	11	300	-	300	220	75	103	-	51	5045	3097	-	3097	2282	779	105	-	55499	-	-	-	Kalte Luft und nur Coaks.
No. II. v. 23. bis 31. Januar	8 F. 5 St.	300	-	300	240	82	8	23	51	7535	2037	-	2037	1644	561	53	160	64053	15214	237	1789	Erhitzte Gase u. Coaks allein
No. III. v. 31. Jan. bis 2. Feb.	2,5	240	60	300	300	105	-	20	50	8053	1502	375	1690	1877	657	-	125	20133	4353	216	1741	id. 1/5 Steinkohl. 4/5 Coaks
No. IV. v. 2. bis 6. Fabruar	4	180	120	300	300	105	-	20	54	9629	1018	679	1357	1698	594	-	113	38511	7841	203	1960	id. 2/5 Steinkohl. 3/5 Coaks
No. V. 6. b. 11. id.	5	120	180	300	300	105	-	20	51	9617	643	966	1126	1610	563	-	107	48086	1060	242	2120	id. 3/5 St. 2/5 C.
No. VI. v. 11. bis 14. id.	8	100	200	300	300	105	-	20	53	9532	528	1056	1056	1584	563	-	105	28595	6889	240	2296	id. 2/3 Steinkohl. 1/3 Coaks
No. VII. v. 14. bis 17. id.	2,5	75	225	300	300	100	-	56	48	8317	433	1298	1082	1731	635	-	33	20792	5383	258	2153	id. 3/4 Steinkohl. 1/4 Coaks
No. VIII. v. 17. bis 21. id.	4	75	225	300	280	110	-	-	45	6571	510	1532	1276	1906	749	-	-	26285	8872	337	2218	id. 3/4 Steinkohl. 1/4 Coaks
No. IX. v. 21. bis 24. id.	3,5	120	180	300	295	100	-	25	48	8704	657	985	1149	1613	555	-	137	30465	8801	288	2154	id. 3/5 Steinkohl. 2/5 Coaks
No. X. v. 24. bis 28. id.	4	300	-	300	300	100	-	25	49	10888	1348	-	1343	1243	447	-	111	43552	9707	222	2426	id. mit Coaks allein.
Summa	35 T. 20 St.																	320472	77660	242	2008	

Wenn der Vorrath an Coaks hinreichend gewesen wäre, würde es wünschenswerth gewesen sein, dass man fortgefahren hätte, sie allein anzuwenden, um durch allmähliges Vergrössern der Erzgicht den Punct auszumitteln, bei welchem die grösste Ersparniss an Brennmaterial Statt fände. Allein dieser Vorrath war bedeutend geschmolzen, und der Compagnie lag überdiess sehr viel daran, sich von der Möglichkeit zu vergewissern, den Coaks so viel wie möglich Steinkohlen zu substituiren, wovon die Grube von Rochebelle eine gewisse Quantität liefern konnte; in Folge dessen wurden die Versuche so geleitet, dass man immer die grösstmögliche Ersparniss an Brennmaterial im Auge hatte, ohne jedoch der Qualität des Roheisens zu schaden.

Die hier beigefügte Tabelle No. II, nach den Registern der Compagnie gefertigt, giebt die entsprechenden Resultate bei jeder Veränderung in der Menge des angewandten Brennmaterials an; die Perioden sind nothwendigerweise kurz, weil die Dauer der Versuche durch die geringe Menge von Brennmaterial, worüber man noch verfügen konnte, beschränkt war. Allein aus den beständig steigenden Resultaten in Bezug auf die Ersparniss an Brennmaterial und reichliche Ausbeute an Roheisen, kann man einen eben so sichern Schluss über diese Versuche machen, als wenn jede Periode weit länger gedauert hätte.

Man sieht, dass, während in den Perioden 3, 4, 5 und 6 die Erzgicht dieselbe bleibt (300 Kil.), und die Coaks durch Steinkohlen in dem steigenden Verhältnisse von 1/5 bis zu 2/3 ersetzt werden, die tägliche Production dessen ungeachtet von 7,535 bis zu 9,617 Kilogr. steigt, und der Verbrauch an Brennmaterial, auf Coaks berechnet, so schnell abnimmt, dass in der sechsten Periode auf 100 Kilogr. Roheisen nicht mehr als 1,056 Kilogr. Coaks kommen.

Die zunehmende Ersparniss an Brennmaterial, und die tägliche Ausbeute, hört in der 7. und 8. Periode, wo man nur 1/4 Coaks unter das Brennmaterial gethan hatte, zu steigen auf. Bei der 7. Periode kündigt sich eine leichte Abkühlung in dem Ofen durch eine Verminderung in der Zahl der Gichten, ein weniger flüssiges und ein etwas blasiges Roheisen an. Schwache Einsenkungen an der Gicht sind das Anzeichen, dass

ein Anhaften Statt findet, und folglich ist die Ausbeute des Erzes weniger beträchtlich. In der 8. Periode werden diese Umstände ungeachtet einer Verminderung der Erzgicht schon merkbarer; die Schlacken, welche vorher sehr schön waren, werden schwarz, die Einsenkungen stärker und häufiger. Die Flamme geht theilweise durch das Tümpelloch heraus, der Wind gelangt weniger leicht zur Gicht, und das Erz giebt noch weniger Ausbeute. Die tägliche Production betrug in dieser Periode nur 6,571 Kilogr. und der Verbrauch an Brennmaterial war stärker als früher.

Die Steinkohle nahm man allerdings aus altem Abraum der Rochebeller Grube, und sie war so zerreiblich, dass der geringste Stoss hinreichte, sie in Staub zu verwandeln, und gewöhnlich war sie grösstentheils auch schon ganz zerkleinert, bevor sie in den Ofen kam. So nahm man in der 8. Periode sie nicht allein nach jedem Absticbe in beträchtlicher Menge heraus, sondern man sah auch oft noch Portionen davon herausfallen und durch die Formen gehen.

Alles berechtiget also dazu, anzunehmen, dass man mit einem härteren Brennmaterial bei $^3/_4$ hätte bleiben und die Verminderung an Coaks vielleicht noch weiter treiben können. Allein bei so bewandten Umständen war es augenscheinlich, dass man nicht ohne Nachtheil bei dieser Quantität beharren konnte. In der 9. Periode arbeitete man also mit $^3/_5$ Steinkohlen; der Ofen erhitzte sich wieder sehr schnell und in der kurzen Zeit von $3^1/_2$ Tagen erhielt man beinahe dieselbe Ersparniss an Brennmaterial wie in der 5. Periode, wo die angewendete Menge Steinkohlen dieselbe war.

Die Ausbeute wurde übrigens täglich grösser, und würde wenigstens der der 5. Periode gleichgekommen sein, wenn die kurze Zeit, die man diesen Versuchen nur noch widmen konnte, erlaubt hätte, mit der Anwendung der Steinkohlen fortzufahren. In diesem Falle würde man ohne Nachtheil wieder auf das Verhältniss, von $^2/_3$ Steinkohlen haben zurückkommen können. In der 10. und letzten Periode sollten sämmtliche noch vorräthige Steinkohlen verbraucht werden. Die durchschnittliche Production während der 4 Tage, die sie dauerte, war täglich 10,888 Kilogr., und in den letzten Tagen überstieg sie noch 12,000 Kilogr. Dabei war der Ofen sehr heiss, die

Schlacken sehr schön, die Formen hellglänzend, das Gusseisen weiss, von guter Beschaffenheit, und alles deutete darauf hin, dass man in wenig Tagen die Erzgicht um wenigstens 30 Procent hätte vermehren können, was eine neue Ersparniss an Brennmaterial und eine stärkere Production zur Folge gehabt hätte. Aber im Augenblicke, wo der Ofen ausser Gang gesetzt werden sollte, war es zweckmässig, eine sehr hohe Temperatur darin zu erhalten, um ihn vollständig und ohne Störung auszuleeren, und diess geschah auch den 28. Febr. mit der grössten Leichtigkeit. Wie man ihn ausgeleert hatte, bemerkte ich, dass er übrigens in sehr gutem Zustande war, und dass man ihn noch längere Zeit würde haben arbeiten lassen können.

Kurz, mit Hülfe dieses Apparates, worin auf 1 Tonne erhaltenes Gusseisen $1/4$ Tonne Steinkohlen verbraucht wurden, brachte man es in der sechsten Periode, mit einer Mischung von $2/3$ Steinkohle und $1/3$ Coaks dahin, in 24 Stunden 9,532 Kilogr. Gusseisen zu erhalten, wobei auf 1 Tonne Gusseisen (auf Coaks berechnet) 1,056 Brennmaterial kamen.

In dieser Zeit schien die Temperatur des Ofens noch zu steigen, was durch die jetzt grössere Anzahl Gichten, als in der frühern Periode, den Glanz der Formen, die Flüssigkeit des Gusseisens und der Schönheit der Schlacken angedeutet wurde. Ich zweifle nicht, dass, wenn man mit der in dieser Periode angewandten Dosis Brennmaterial fortgefahren hätte, man bis zu der Production von 10 Tonnen gelangt sein würde, ohne doch eine grössere Quantität Brennmaterial (auf Coaks berechnet) zu verbrauchen, während bei Anwendung von kalter Luft, mit viel bessern Materialien, man es nicht über 5 Tonnen bringen konnte, wobei auf die Tonne 2,100 Brennmaterial verbraucht wurde*). Hieraus geht auch hervor, dass bei Anwendung dieses Apparats mit einer Mischung von $2/3$ Steinkohlen und $1/3$ Coaks noch mit Vortheil gearbeitet werden kann, während mit gewöhnlicher kalter Luft nicht ohne Nachtheil die Mischung von $1/4$ überstiegen werden konnte.

In der 10. Periode, wo mit Coaks allein gearbeitet wurde, war die tägliche Ausbeute durchschnittlich 10,888 Kilogr., und

*) S. Tabelle No. II.

es wurden dabei auf 1000 Kilogr. Gusseisen 1343 Kilogr. Coaks verbraucht. Am Ende, in dem Maasse, als die Temperatur stieg, überstieg die Production 12 Tonnen. Uebrigens bin ich fest überzeugt, dass man in wenig Tagen dasselbe Product mit 1200 Kilogr. Coaks auf 1 Tonne Gusseisen würde erhalten haben können, wenn man die Erzgicht zweckmässig vermehrte, weil alles in dem Gange des Ofens eine steigende Temperatur anzeigte.

Man hat früher gesehen, dass man mit kalter Luft und Coaks bei guter Leitung nicht mehr als 6 Tonnen täglich erhielt, und dass dabei auf 1000 Kilogr. Gusseisen 2400 Coaks verbraucht wurden. (S. Tab. No. I.)

Daher verspricht bei so bewandten Umständen mit mehr als mittelmässigem Brennmaterial dieser Apparat dem Etablissement von Alais eine doppelte Production, und einen bis auf die Hälfte verringerten Aufwand an Brennmaterial (auf Coaks berechnet) theils bei Anwendung der Coaks allein, theils bei einer Mischung derselben mit Steinkohlen. Mit guten Coaks und weniger zerbrechlichen Steinkohlen, als die waren, welche die Grube von Rochebelle zur Zeit dieser Versuche lieferte, würden die Resultate noch weit günstiger ausfallen.

Hierbei bringt man die durch den Apparat verbrannte Menge Steinkohlen, welche ¼ Tonne auf 1000 Kilogr. Gusseisen beträgt, nicht mit in Rechnung, weil in Folge einer doppelten Production eine eben so grosse Ersparniss hinsichtlich der Anwendung der Blasebälge Statt findet. Bei den englischen Apparaten findet eine ähnliche Ersparniss Statt.

Während der Dauer dieser Versuche war die Arbeit im Schmelzraum sehr leicht, und konnte leicht durch zwei Arbeiter verrichtet werden, während früher hierzu vier oder fünf nöthig waren. Die Wasserröhren waren beständig hell, und durchaus nicht beschädigt worden. In der 3., 4., 5., 6., 9. und 10. Periode war das Gusseisen weiss, aber zum Frischfeuer sehr gut tauglich, und durchaus dem gleich, welches man mit kalter Luft erhielt; die Schlacken waren schön, gut verglaset, und sehr flüssig.

Zu dem Ende wurden einige Analysen gemacht, eines Theils um diess mit kalter Luft, und das bei Anwendung des

Cabrol'schen Apparats zu Zeiten, wo in beiden Fällen d
Ofen gut arbeitete, erhaltene Gusseisen in Bezug auf seine Zu-
sammensetzung mit einander zu vergleichen; theils um die Zu-
sammensetzung der im Laufe dieser Versuche erhaltenen Schlak-
ken zu erfahren und die genauer zu untersuchen, welche d
Zeit des besten Ganges des Ofens entsprach, d. h. wo er s
heiss war, viel producirte, und wenig Brennmaterial verbrauchte.
Endlich wünschte man noch zu wissen, ob die unter die-
sen letztern Umständen erhaltenen Schlacken mehr oder we-
ger von denen verschieden wären, die man während eines g
ten Ganges des Ofens mit kalter Luft erhielt.

Die folgende Tabelle No. III enthält die Resultate d
in dem Laboratorium von Alais durch den Ingenieur der Com-
pagnie, Herrn Gournier, angestellten Analysen, und man k
von ihrer Genauigkeit überzeugt sein.

Vergleichende Tabelle über die Zusammensetzung der
Alais theils mit kalter Luft, theils bei Anwendung des Ca-
brol'schen Apparats erhaltenen Arten von Gusseisen u
Schlacken.

Gusseisen bei gutem Gange des Ofens erhalten			Erhaltene Schlacken				
	mit kalter Luft	mit dem Cabrol'schen Apparat		mit kalter Luft	mit dem Cabrol'schen Apparate		
	mit Coaks allein Ofen No. I. 7. Nov. 1833			mit Coaks allein Ofen No. I. 7. Nov. 1833	1/5 Steink. 4/5 Coaks 2. Febr. 1835 III. Periode	2/5 Steink. 3/5 Coaks 5. Febr. 1835 IV. Periode	3/5 Steink. 2/5 Coaks 11. Febr. 1835 V. Periode.
Silicium	0,0315	0,0260	Kieselerde	0,440	0,530	0,485	0,455
			Kalk	0,385	0,360	0,391	0,375
Kohlenstoff	0,0196	0,0198	Eisenoxydul	0,057	0,049	0,053	0,062
			Thonerde	0,080	0,060	0,070	0,080
Schwefel	0,0021	0,0027	Magnesia	0,013	-	-	0,012
Eisen	0,9468	0,9515	Schwefel	0,014	-	-	0,013
	1,0000	1,0000		0,989	0,999	0,999	0,997
	Weiss gestreift	Weiss gestreift		Steinig, weiss, bläulich, ziemlich flüssig	schwärzlich zum Theil glasig, nur schwer flüssig	schwärzlichgrün theils glasig, theils steinig	steinig, weiss, milchfarbig schwach graulich sehr flüssig

Gegen die Zeit des 7. Novembers 1833 hin, wurde der Ofen durch kalte Luft und Coaks allein gespeist, er war im guten Gange, und man erhielt in 24 Stunden 5,858 Kilogr. weissgestreiftes Gusseisen, wobei zu jeder Tonne 2,364 Kilogr. Coaks und 728 Kilogr. Zuschlag erforderlich waren. Die Schlacken waren ziemlich flüssig, etwas steinig, und von bläulichweisser Farbe.

Am 11. Februar 1835, in der V. Periode der Versuche mit dem Cabrol'schen Apparate, war der Ofen sehr heiss, und mit einer Mischung von ungefähr ⅗ Steinkohlen und ⅖ Coaks in ausgezeichnet gutem Gange.

Man erhielt in 24 Stunden 9,617 Kilogr. weissgestreiftes Gusseisen, und zwar kamen dabei auf eine Tonne 966 Kilogr. Steinkohlen, 643 Kilogr. Coaks und 563 Kilogr. Zuschlag. Die Schlacken waren sehr flüssig, ein wenig steinig, von milchweisser, ins Graue sich ziehender Farbe.

Es ist bemerkenswerth, dass die zu zwei Zeitabschnitten und unter so verschiedenen Umständen erhaltenen Arten von Gusseisen und Schlacken, sich in ihren physischen Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung so sehr einander nähern. Das Gusseisen vom 11. Febr. enthält nur etwas weniger Silicium als das am 7. November mittelst kalter Luft gewonnene, und das erstere würde demnach zur Fabrication von Eisen vorzuziehen sein, weil es weniger Abgang erleidet. Was die beiden Schlacken anbelangt, so sind sie beinahe ganz gleich, und gleichwohl waren die Mengen des Zuschlags zu diesen beiden Zeitpuncten sehr verschieden; denn im November brauchte man davon auf 1000 Kilogr. Gusseisen 738 Kilogr., und den 11. Februar blos 563 Kilogr.

Allein man wolle bemerken, dass, wenn am 11. Februar die Quantität an Zuschlag geringer war, auch weniger thonige und kieselige Theile in den Ofen kamen, theils in Folge der beträchtlichen Verminderung an verbrauchtem Brennmaterial (1,126 statt 2,364), theils weil die den 11. Februar angewendeten Erze reichhaltiger waren (statt 51,3, 62). Dagegen waren die während der 3., 4. und 5. Periode der Versuche mit dem Cabrol'schen Apparate erhaltenen Schlacken merklich in der Zusammensetzung von einander verschieden, obschon die Quantitäten an Zuschlag und Erz immer dieselben

eblieben waren man sieht, dass die Menge der Kieselerde ich nach und nach von 53 bis zu 45,5 Procent verminert, ein Umstand, der durch die gleichzeitige allmählige Verinderung an Brennmaterial und deswegen der erdigen Subanzen, welche es enthält, erklärt wird.

In der 5. Periode waren die Schlacken flüssiger und schöer, als während der 3. und 4. Periode; der Gang des Ofens atte sich in jeder Hinsicht verbessert, die Arbeit in dem ichmelzraum war weit leichter geworden, obschon die Gicht n Brennmaterial beträchtlich verringert worden war, und man tatt 3/5 Coaks, 3/5 Steinkohle angewendet hatte. Die Zusamiensetzung der in dieser Periode erhaltenen Schlacken muss lso als eine solche angesehen werden, welche einem guten lange des Ofens entspricht, und der man sich unter denselen Umständen so viel wie möglich nähern muss.

Bevor ich die Resultate der vorhergehenden Versuche mit enen vergleiche, welche man bei Anwendung der englischen Apparate erhalten hat, wird es zweckmässig sein, etwas Näheres über den Gang des Cabrol'schen Apparates anzuführen.

Ein einziger Arbeiter ist hinreichend, die Apparate eines Ofens im Gange zu erhalten, und wird nach Maassgabe täglich mit 1 Fr. 80 Cent. bezahlt. Er kann die Temperatur der Gase nach Willkühr verändern, je nachdem er die Thüre des Wärme-Ofens mehr oder weniger öffnet, um einer gewissen Menge kalter Luft den Zutritt in den Ofen zu gestatten. Will er die Temperatur auf das höchste steigern, so schliesst er die Thüre des Ofens, sämmtliche Luft aus den Blasebälgen geht dann mitten durch den Rost des Heerdes, und eine geringe Vermehrung der Brennmaterialgicht ist hinreichend, die Windröhre rothglühend werden zu lassen. Gewöhnlich hat man jetzt zum guten Gange des Ofens die Temperatur der Gase über die des schmelzenden Zinks erhalten, weil 6 Linien starke Barren dieses Metalls augenblicklich schmolzen, so bald sie in das Probeloch über den Windröhren gehalten wurden. Man schätzt diese Temperatur wenigstens auf 400° C.; sie kann übrigens a priori berechnet werden, wenn man die Menge der gelieferten Luft, so wie die des in dieser Zeit verbrauchten Brenn-

materials kennt, und weiss, dass der Apparat es beinahe vollständig verbraucht.

Derselbe verbrennt in 24 Stunden 2,400 Kilogr. Steinkohlen, und ist während dieser Zeit wegen der Abstiche ungefähr 2 Stunden lang nicht im Gange. Die Maschine liefert in der Minute 80 Cubikmeter Luft von 10° und 0m76 Druck, in 22 Stunden also (auf 0° reducirt) 101,782 Cubikmeter, oder 129,496 Kilogr. Diese Quantität Luft wird 2400 $\times$ 6000 $\times$ 3,75 $=$ 54,000,000 Wärme-Einheiten aufnehmen, und jedes Kilogr. zu einer Temperatur von $\frac{54000000}{129496} = 416°$ C. gesteigert werden. Wenn die Temperatur der aus dem Regulator kommenden Luft 10° beträgt, so wird die der Gase bei ihrem Eintritt in den Ofen 426° sein. Endlich kann diese Temperatur durch die früher angegebenen Mittel leicht und nach Willkühr noch höher gesteigert werden.

Der Verbrauch an Steinkohlen beträgt übrigens auf die Tonne Gusseisen nicht mehr als ungefähr ¼ Tonne; ihre Verbrennung geschieht in einem mit nicht leitenden Substanzen ausgefütterten Heerde ohne Verlust an Wärme vollständig. Auch wenn der Apparat in voller Thätigkeit ist, bemerkt man, dass die gusseisernen Platten, welche seine äussere Umhüllung bilden, kaum erhitzt sind. Dieser Apparat bedurfte übrigens während der Dauer der Versuche keiner Reparatur, und verrichtete seine Dienste mit der grössten Regelmässigkeit. Bei dem Ofen von Alais sind zwei Apparate, wovon jeder an der Vorderseite der Düsen einen Raum von 2m,50 in der Breite einnimmt. Er bedarf weiter nichts in grosser Menge, als gusseiserne offen gegossene Platten, und wendet man gutes Roheisen an, in welchem Falle man die Stärke der Platten bedeutend verringern könnte, so würden für jeden Apparat nicht mehr als 15 Tonnen Roheisen erforderlich sein. Die Unkosten für das Abformen, Zurichten, Futter, Maurerarbeit u. s. w. werden bei jedem 2 bis 3000 Fr. betragen, weshalb also zwei 5 bis 6000 zu stehen kommen werden; dabei sind aber die 30 Tonnen Gusseisen nicht mit eingerechnet, deren Preis je nach den Localitäten verschieden ist.

Bei Oefen, die mit Holzkohlen gespeist werden, wird der Apparat nach den mir mitgetheilten Zeichnungen, aus einem

einzigen Behälter von 1 Meter Breite bestehen, und hierzu ungefähr 5 bis 6 Tonnen Gusseisen nöthig sein. Der grösste Theil dieser Stücke kann gleichmässig offen geformt sein, und die übrigen Unkosten werden noch weit weniger betragen.

In dem Apparate von Alais geschah die Verbrennung sehr lebhaft, und die Steinkohle wurde dabei vollständig verbrannt. Die, welche man hierzu anwendete, waren Stücke, höchstens von der Grösse eines Eies; sie wurde in Rochebelle ausgegraben. Man machte auch den Versuch mit Holzkohlen, und am 27. Febr. wurden statt 2300 Kilogr. Steinkohlen 1,952 Kilogr. der ersteren angewendet. Man begreift übrigens, dass jedes Brennmaterial hierzu verwendet werden kann.

Ich habe versucht die durch diesen Apparat zersetzte Menge Luft auszumitteln: und man wird sich erinnern, dass er in der Minute 80 Cubikmeter Luft von 10° und 0,m77 Druck empfing, was, auf 0° reducirt, 77,10 Cubikmillimeter beträgt. Der Apparat verzehrt täglich in 22 Stunden 2400 Kilogr. Steinkohlen; ein Kilogr. Steinkohlen bedarf zu seiner vollständigen Verbrennung 2,234 Kilogr. Sauerstoff von 0° und 0,m76 Druck, welche in 7,438 C. M. Luft enthalten sind. (Peclet, tome I. S. 220.)

Die 2,400 Kilogr. Steinkohlen werden also: 7,438 × 2,400 = 17,851 C. M. Luft zersetzen. Die Quantität, welche in derselben Zeit durch den Apparat geht, beträgt 77,10 C. M. × 60 × 32 = 101,772 C. M.; so werden also 17,5 Procent Luft, oder ein wenig mehr als $\frac{1}{6}$ der sämmtlichen durch die Blasebälge gelieferten Luft zersetzt. Die auf diese Weise zersetzte Menge besteht nothwendig aus Wasser, Kohlensäure, ein wenig schwefliger Säure und Stickstoff.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Resultate dieses Apparats mit denen zu vergleichen, die man in Frankreich und England bei Anwendung der englischen Apparate erhalten hat. Um diese Zusammenstellung zu machen, werde ich die von Herrn Dufrénoy und neuerlich von Herrn Guenyveau in ihren Abhandlungen angeführten Thatsachen, welche in den Annales des mines aufgenommen sind, benutzen. Ich habe sie mit denen der Tabelle No. II in der gleichfolgenden Tabelle No. IV zusammengestellt.

Aus den Elementen dieser Tabelle geht, wie man es sehen

wird, hervor, dass in dem Hohofen von Alais mit Coaks allein auf 1000 Roheisen 1343 verbraucht wurden, während man zu Voulte nur 1,250, zu Terre-Noire nur 1,300 und zu Vienne 1,350 brauchte. Es ist wahr, dass bei den ausländischen Eisenwerken diese Consumtion auf 1625 bis 2000 stieg, um überhaupt Roheisen zum Giessen zu erhalten. Man sieht ferner, dass zu Alais bei einer Mischung von $^3/_5$ Steinkohle und $^2/_5$ Coaks, die Consumtion an Brennmaterial, auf Coaks berechnet, bis auf 1,129 verringert war; aber bei den schottischen Eisenwerken von Clyde und Calder, wo man mit roher Steinkohle ohne Coaks arbeitete, verbrauchte man auf 1000 Roheisen, auf Coaks berechnet, nicht mehr als 902 bis 865 Brennmaterial. Dagegen steigt bei andern Werken, wie denen von Codnor-Park und Butterley, diese Consumtion bis auf 1,... und 1,856.

Vergleichende Tabelle der bei den Hohöfen durch den Cabrol'schen Apparat und durch die englischen Apparate erhaltenen Resultate. (Tab. No. IV.)

Namen der Hohöfen, wo man die Apparate anwendete	Das Roheisen wurde verwendet zu:	Menge des in 24 St. erhalt. Roheisens	Auf eine Tonne Roheisen wurde an Brennmaterial verbraucht: In dem Hohofen			In dem Apparate	Temp. d. Luft od. d. angew. Gase	Zahlen zu den Bemerkungen
			Coaks	Steinkohle	Sämmtl. Br. a. C. b.	Steinkohlen		
		Kil.	Kil.	Kil.	Kil.	Kil.		
Alais (Gard) V. Periode	Frisch-schm.	9817	643	966	1126	242	426	(1)
id. X. Periode	id.	10888	1343	-	1343	222	426	(2)
Lavoulte (Ard.) 1834	id.	9000	1250	-	1250	300	160	(3)
Wien 1834	Fr. u. Fo.	6000	1350	-	1350	349	322	(4)
Terre-noire, (Loire) 1834	Frisch-schm.	9000	1300	-	1300	300	300	(5)
Clyde, (Schottland)	Formen	9000	-	2000	902	400	222	(6)
Calder, id.	id.	8335	-	2100	965	400	322	(7)
Monkland, id.	id.	6090	2000	-	2000	300	232	(8)
Birtly, id.	id.	7967	1850	-	1850	300	204	(8)
Apedale (England)	id.	7105	1625	-	1625	350	322	(8)
Butterley, id.	id.	7105	1856	2600	1856	310	182	(9)
Codnor-Park, id.	Frisch-schm.	unbek.	1749	2450	1749	300	204	(9)

Art der Apparate und Bemerkungen

(1) Cabrol; 3/5 Steinkohlen 2/5 Coaks
(2) Id; Coaks allein
(3) Clyde; id.
(4) Calder; id.
(5) Taylor; id.
(6) Clyde; Steinkohlen allein
(7) Calder; id.
(8) id.; Coaks allein
(9) id.; Steinkohlen allein.

Die Varietät und Beschaffenheit der angewendeten Brennmaterialien, die Art des Roheisens, das man erhalten will, können als Grund für die grossen Verschiedenheiten, welche die vorhergehende Tabelle so deutlich zeigt, dienen, und deshalb lässt sich in dieser Beziehung auch nichts mit Gewissheit für oder gegen den Apparat des Herrn Cabrol sagen.

Indessen kann man zu seinen Gunsten anführen, dass die Versuche unter sehr ungünstigen Umständen, mit schlechten

und noch obendrein sparsam zugetheilten Brennmaterialien angestellt wurden, dass ferner, wenn es möglich gewesen wäre, sich bessere zu verschaffen, und die Versuche länger fortzusetzen, um dem Ofen Zeit zu lassen, seine Normal-Temperatur zu erreichen, alle Umstände zu der Hoffnung berechtigten, dass man die Ersparniss an Brennmaterial noch weiter hätte treiben können.

Der Cabrol'sche Apparat kostet ausserdem kaum 1/4 Tonne Steinkohlen zu unterhalten, während die englischen Apparate auf 1000 Roheisen 300 bis 400 verbrauchen.

Derselbe bringt die Luft mit einer ausserordentlichen Leichtigkeit auf eine Temperatur von 426° und darüber, ohne dass man dabei eine Erniedrigung derselben zu besorgen hätte, während man sie bei den englischen Apparaten nur mit grosser Mühe auf 322° bringt, und aus Furcht die Röhren zu verbrennen, sie sogar sehr oft auf 200° und 250° erhält.

Der Apparat von Alais erfordert übrigens weniger Platz, ist keinen Reparaturen unterworfen, und braucht keine Ruhetage; seine Abwartung ist äusserst leicht und sparsam.

Endlich scheint er ihnen hinsichtlich seiner Wirksamkeit auf die Production von Gusseisen überlegen zu sein, weil er mit einer Mischung von Steinkohlen und Coaks mehr als 9 Tonnen Gusseisen in 24 Stunden gegeben hat, und mit Coaks allein über 10 Tonnen; allem Anscheine nach würde man mit einem weniger schlechten Brennmaterial, bei hinlänglich fortgesetzten Versuchen noch weit bessere Resultate erhalten haben. Mit den englischen Apparaten ist man nicht über 9 Tonnen gekommen, und oft darunter geblieben, aus Furcht, die Apparate zu verbrennen, wenn man die Temperatur zu hoch steigerte.

Um übrigens den Punct zu bestimmen, wo dieser Apparat seine grösste Wirksamkeit hat, wie auch den, wo er am wenigsten Brennmaterial verbraucht, scheinen mir neue Versuche nöthig. Es ist zu wünschen, dass sie sobald wie möglich Statt finden mögen, und dass man dazu einen Ofen wähle, wo die englischen Apparate schon angewendet wären, um die in den beiden Fällen mit denselben Elementen erhaltenen Resultate zu vergleichen.

Es ist zu hoffen, dass man diese Versuche bald machen

wird, denn schon mehrere Hohofenbesitzer gehen, nachdem ihnen die Resultate der zu Alais angestellten Versuche bekannt geworden sind, damit um, auf ihren Werken ähnliche Apparate zu bauen.

II.

Nachricht über einige Versuche, die in dem Hafen von Kingstown kürzlich in der Absicht angestellt wurden, um Metalle und besonders das an denselben angebrachte Eisenwerk gegen die Wirkung des Seewassers zu schützen,

von

Edmund Davy,

Prof. der Chemie an der königlichen Societät zu Dublin.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. No. 41. November 1835. S. 389.)

Im vorigen Jahre machte ein durch seine Kenntnisse ausgezeichnetes Mitglied der königlichen Dubliner Societät, Herr Johann M'. Mahon den Verfasser damit bekannt, dass das an den im Hafen von Kingstown ausgelegten Tonnen angebrachte Eisenwerk, durch die Wirkung des Seewassers auf dasselbe sehr schnell vom Roste angegriffen worden wäre; und kurz darauf richteten die Commissarien der öffentlichen Werke, indem sie als Commissarien des Hafens von Kingstown in Wirksamkeit traten, ihre Aufmerksamkeit auf den Gegenstand in der Absicht, sich von der Ursache des Rostens in Kenntniss zu setzen, so wie von den Mitteln es zu verhindern.

Die neuen Tonnen sind genau denen ähnlich, deren Einrichtung den grössten Beifall gefunden, und die jetzt in dem Hafen von Portsmouth gebraucht werden. Die ganze Oberfläche jeder Tonne ist mit Kupfer umgeben, mit Ausnahme des Bodens und ungefähr dreier Zolle des kleinern Endes, das eine Bedeckung von Blei hat, welches durch metallene Nägel an das Kupfer befestigt ist. Ein Bolzen geht der Länge nach durch die ganze Tonne, und ragt auf beiden Seiten hervor. An dem untern Theile desselben ist eine Patent-Kette zum Zurückhalten angebracht, welche vermittelst eines Bolzens

und eines dünnen Pflockes (forelock) daran befestigt ist, der ein so wichtiger Theil ist, dass von seiner Erhaltung vornehmlich die Sicherheit der an die Tonne angelegten Schiffe abhängt *). Die Kette zum Zurückhalten ist der Sicherheit wegen an ein grösseres Kettentau und an Anker vermittelst Bolzen und Vorsteckepflöckchen befestigt. Die Vorsteckepflöcke müssen ungefähr ein Mal jedes Jahr untersucht, und wenn sie mangelhaft sind, durch andre ersetzt werden. Der Bolzen, die Ketten und die Vorsteckepflöcke sind alle aus dem besten Eisen verfertigt.

Nach Untersuchung der Tonnen fand der Verfasser das ganze Eisenwerk an und nahe bei dem Boden derselben vom Roste im hohen Grade angegriffen; und diess war am meisten bei dem in unmittelbarer Nähe des Bleies befindlich Eisen der Fall, wo der Rost ungefähr $\frac{1}{8}$ Zoll tief eingedrungen, und das Metall so sehr von demselben benagt war, dass es eine grobe faserichte Structur darbot. Das Eisen war in ungefähr sechs Monaten so sehr vom Roste angegriffen worden, dass, wäre diess in gleichem Grade noch zwei Jahre so fortgegangen, nach dem Urtheile competenter Richter die Tonnen für den öffentlichen Gebrauch ganz untauglich geworden sein würden. Das an den Tonnen befindliche Kupfer und Blei hatte sich gut erhalten.

Das so äusserst schnelle Verrosten des Eisens schien von einer im Seewasser durch Berührung des Eisens, mit dem an den Tonnen mit dem Kupfer verbundenen Blei hervorgebrachten elektrischen Wirkung herzurühren; da sich diese Metalle auf Kosten des Eisens gut erhalten hatten. Der Verfasser unterwarf seine Ansichten darüber dem Urtheile der Commissarien und rieth an, den Bleireif von 3 oder 4 Zoll von dem am Boden jeder Tonne befindlichen Eisen zu entfernen, und zwei oder drei kurze eiserne Nägel mit grossen Köpfen durch das übrige Blei hindurch in das Holz hineinzuschlagen, um sowohl die kupferne als bleierne Bedeckung der Tonnen gegen den Rost zu schützen. Diese Rathschläge wurden schnell in Ausführung gebracht, und da der Verfasser während der letzten

*) Vor einigen Jahren ging die Jacht des Lordlieutenants von ihrem Anker im Hafen von Kingstown in Folge des mangelhaften Zustandes des Vorsteckepflockes los.

ölf Monate häufig Gelegenheit gehabt, den Zustand des an
ı Tonnen und des in der unmittelbaren Nähe derselben be-
llichen Eisens zu untersuchen, hat er die Bemerkung ge-
cht, dass die Entfernung des Bleies dem sehr schleunigen
ısichgreifen des Rostes an dem Eisen Einhalt gethan hat.

Die Wirkung des Seewassers auf Eisen ist unter gewöhn-
hen Umständen bekanntlich durchaus nicht unbeträchtlich. Der
rfasser fand, dass ein 14 Pfund 5 Unzen wiegendes Stück
n einer eisernen Kette bei einer 24stündigen Aussetzung in
½ Quart Seewasser 70 Gran verlor und in einigen Tagen ge-
ı ¼ Unze. Diess brachte ihn auf den Gedanken, dass es
ht nur wünschenswerth, sondern auch ausführbar sein möchte,
ı Eisen der Tonnen u. s. w. mit einem für das Seewasser un-
rchdringlichen Lacke oder Firnisse zu überkleiden. Aber die
ıaltenen Resultate sprachen meistentheils dagegen, nicht allein
gen der Wirkung des Seewassers auf das Eisen, sondern
ch wegen der beständigen Reibung, der das Metall, wegen
ı unaufhörlichen Einflusses der Ebben und Fluthen, der Winde
l des Wellenschlages von den fahrenden Schiffen, ausgesetzt
n muss. Er hat bisher keinen Lack oder Firniss aufgefun-
n, den er als ein Mittel, auf einige Zeit das gewöhnliche Ro-
n, oder die Oxydirung des Eisens im Seewasser zu verhin-
rn empfehlen könnte.

Der Verfasser machte eine Anzahl von Versuchen in der
ısicht, metallische Schutzmittel für das mit den Tonnen verbun-
ne Eisen nach dem von dem verstorbenen Sir H. Davy entdeck-
ı Principe anzuwenden. Er fand, dass, wenn kleine Stücken
nk an Stücke von Kettentau im Seewasser befestigt wur-
n, diese während mehreren Wochen nichts an Gewicht ver-
ren, und dass das Zink nur unbedeutend vom Roste ange-
iffen war. Hieraus schien es einleuchtend, dass Zink Eisen
gen das Rosten im Seewasser schützt. Diese Resultate wa-
n so befriedigend, dass der Verfasser die Anstellung von
ersuchen an den Tonnen empfahl, und dass die Commissarien
n sogleich ersuchten, dieselben anzustellen. In dieser Ab-
cht hat er mehrere Monate lang mit dem an dem Boden jeder
nne befindlichen Eisen zwei Protectoren von Zink in Berüh-
ng gelassen, von denen jeder ungefähr 6 Zoll lang, ¾ Zoll
eit ist und etwa 8 Unzen wiegt, und nach einer vor kurzem

unternommenen Untersuchung hatte das Eisen nahe bei dem Zinke ein reines Ansehn. Vor ganz kurzem ist noch eine andre Anwendung des Zinkes gemacht worden, die nach des Verfassers Meinung sehr wohlthätig auf die Beschützung des bereits angegebenen wichtigsten Theiles des Eisenwerkes, nämlich des Vorsteckepflockes, wirkt. Bei mehreren Vorsteckepflöcken sind starke Ringe von Zink in Löcher hineingefügt worden, die in die Köpfe jener gemacht worden waren, und man fand nach einer vor kurzem angestellten Untersuchung eines auf diese Weise mehrere Wochen geschützten Vorsteckepflockes, dass er ganz von Roste frei war.

Der verstorbene Sir H. Davy erklärte das Rosten des Kupfers im Seewasser aus der Wirkung des Sauerstoffes der Luft. Der Verfasser hat durch seine Versuche Resultate erhalten, die, was das Eisen betrifft, zu demselben Schlusse führen. Er fand auch, dass die Tiefe des Wassers, in der sich das Metall befindet, einen wesentlichen Einfluss auf das Rosten des Eisens im Seewasser hat. Er ist der Meinung, dass das Abnehmen des dem Seewasser ausgesetzten Eisens beträchtlicher ist, je näher das Eisen der Oberfläche oder der äussern Luft ist. Die grösste Abnahme des mit den Tonnen verbundenen Eisens scheint an der Oberfläche des Wassers und innerhalb einiger Fuss von derselben Statt zu finden; und dieser Theil des Eisens kann dadurch, dass starke Stücke Zink daran angebracht werden, Schutz erhalten.

Das Rosten des Eisens in Seewasser scheint unter gewöhnlichen Umständen daraus zu entspringen, dass das Wasser der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, so wie aus der darausfolgenden allmähligen Absorption ihres Antheils an Sauerstoff. Der Schutz des Eisens im Seewasser durch Berührung des Zinkes scheint von einer einfachen elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen und der Flüssigkeit herzurühren. Wird Wasser zersetzt, so wird sein Wasserstoff frei und sein Sauerstoff geht zu dem Zinke über, während das Zinkoxyd, wie es sich bildet, zum wenigsten zum Theil, an das Eisen abgesetzt zu werden scheint.

Der Verfasser machte eine Anzahl von Versuchen, um sich darüber in Gewissheit zu setzen, ob Zink im Seewasser Eisen beschützen würde, wenn eine sehr dünne Schicht von Glas,

Holz, Papier, Werg u. s. w. an verschiedenen Orten zwischen diese Metalle gelegt würde, aber die Resultate schienen deutlich zu beweisen, dass wirkliche Berührung der Metalle zu dieser Wirkung unerlässlich nothwendig sei.

Zink beschützt Eisen in süssem Wasser. Der Verfasser hat darüber Versuche angestellt und ist noch mit andern beschäftigt, deren Resultate nützliche Anwendungen auf schätzbare Theile von Maschinen u. s. w. gewähren.

III.

Ueber einige neue in der Absicht angestellte Versuche, Eisenblech oder verzinntes Eisen gegen den Rost im Seewasser zu schützen, nebst einigen wahrscheinlich davon zu machenden Anwendungen; und über die Eigenschaft des Zinkes, andre Metalle gegen das Rosten in der atmosphärischen Luft zu schützen,

von

Edmund Davy,

Prof. der Chemie an der königlichen Societät zu Dublin.

(Aus the London and Edinburgh philosophic. Mag. No. 41. November 1835. S. 391.)

Wird ein Stück Eisenblech einige Tage in Seewasser gelegt, so nimmt man eine beginnende Oxydation wahr, die nach und nach zunimmt; das Zinn wird auf Kosten des Eisens erhalten, welches dagegen vom Roste angegriffen wird. Befestigt man aber ein kleines Stück Zink an ein Stück Eisenblech und legt es in das Seewasser, so wird sowohl das Zinn als das Eisen erhalten, während das Zink oxydirt wird, nach dem zuerst von dem verstorbenen Sir H. Davy bekannt gemachten Principe.

Der Verfasser hat beinahe 8 Monate lang ein Stück Eisenblech, das vermittelst verzinnter kleiner eiserner Nägel auf ein Stück Holz genagelt war, im Seewasser liegen lassen, während er zwischen das Holz und das Eisenblech einen kleinen Knopf von Zink steckte. Unter diesen Umständen ist das Eisenblech rein und frei vom Roste geblieben, das Zink aber ist natürlich davon angegriffen worden. Bei einem vergleichen-

den Versuche, bei welchem ein ähnliches Stück Eisenblech auf dasselbe Stück Holz genagelt und eben so lange in dieselbe Quantität Seewasser gelegt wurde, jedoch ohne das Zink, waren die Ränder auf beiden Seiten des Eisenbleches ganz weich von dem Roste, der sich bis ungefähr $1/8$ Zoll verbreitet hatte. Diese Versuche verdienen wiederholt und noch weiter ausgedehnt zu werden.

Schon jetzt ist die Nachfrage nach Eisenblech sehr stark, sollten sich aber diese Behauptungen bestätigen, so kann man eine bedeutende Zunahme seiner Consumtion vermuthen. Es lässt sich auch erwarten, dass es ausführbar sei, doppeltes Eisenblech statt Kupferplatten bei Bedeckung der Schiffsboden u. s. w. zu gebrauchen, wenn man sich dabei kleiner Stücke Zink als Schutzmittel bedient. Wahrscheinlich würden solche Anwendungen eine Ersparniss von fast drei Vierteln der Kosten, welche jetzt die Kupferbedeckung verursacht, herbeiführen.

Auch scheint es eine Untersuchung zu verdienen, ob Gefässe von Eisenblech, geschützt durch Zink, nicht in vielen Künsten und bei vielen Arbeiten der Manufacturen, ja sogar in den häuslichen Wirthschaften mit Vortheil die Stelle der kupfernen Gefässe vertreten könnten. Obgleich aus Sir H Davy's Versuchen und Beobachtungen *) vermuthet werden könnte, dass Zink Eisenblech gegen das Rosten im Seewasser schützen würde, so sind, so viel der Verfasser weiss, doch noch keine directen Versuche darüber bekannt gemacht worden. Sir H. Davy beschränkt sich in der Kürze, auf einige einleuchtende praktische Anwendungen seiner Untersuchungen, auf die Erhaltung feiner getheilter astronomischer Instrumente von Stahl durch Zink oder Eisen; und Herr Pepys hat diesen letzten Umstand benutzt, indem er feine Schneideinstrumente in Handgriffe oder Futterale, die mit Zink belegt sind, einschliesst. Der Verfasser hat nicht gehört, ob dergleichen Anwendungen gelungen sind, aber er hat eine Anzahl von Versuchen gemacht, um Messing, Eisen, Kupfer u. s. w. vermittelst Zinkes gegen Anlaufen und Rost in der atmosphärischen Luft zu schützen. Indessen füh-

*) Phil. Trans. vol. CXIV, 1824 (oder Phil. Mag. first series, vol. LXIV, S. 30, 233; vol. LXV, S. 203).

ren die erhaltenen Resultate zu dem Schlusse, dass Berührung mit Zink diese Metalle in der atmosphärischen Luft nicht schützt, da die auf diese Weise hervorgebrachte Elektricität ohne Dazwischenkunft einer Flüssigkeit allem Vermuthen nach zu schwach ist, um der chemischen Wirkung der Luft und der Feuchtigkeit auf die Oberflächen dieser Metalle *) entgegen zu wirken.

*) Die bei diesen Versuchen von Herrn E. Davy erhaltenen ungünstigen Resultate stimmen genau mit denen einiger Versuche, um den Stahl dadurch zu schützen, überein, von denen ich selbst Augenzeuge gewesen bin. E. W. B.)

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber einige Verbindungen von Platinchlorür mit Zinnchlorür,

von

ROBERT J. KANE.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 399.)

Diese Körper vereinigen sich in zwei verschiedenen Verhältnissen; indem die Verbindung, welche das wenigste Zinn enthält, von einer olivenbraunen Farbe, krystallinisch und sehr leicht zerfliesslich ist. Von vielem Wasser wird es zersetzt und giebt Salzsäure und ein Gemenge von Zinn- und Platinoxyd. Die zweite, welche das meiste Zinn enthält, ist von einer intensivrothen Farbe, in einer kleinen Quantität Wasser auflöslich, und giebt eine glänzendrothe Auflösung, wird aber von vielem Wasser zersetzt und giebt Salzsäure und ein chocolatenbraunes Pulver, das die Protochlorüre von Platin und Zinn und Zinnprotoxyd enthält. Wenn man auf dieses Pulver Ammoniak giesst, so wird eine schwarze Substanz in krystallinischen Körnern erhalten, die bei Erhitzung wie Zunder brennt, wobei Zinnoxyd sich bildet und das Platin reducirt wird.

Professor Kane fand nach Untersuchung mit einem Prisma, dass die Farbe der Auflösung ein durchaus gleichartiges Roth sei.

---

2) *Ueber wasserhaltige Salze,*

vom

Prof. Graham.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 400.)

Professor **Graham** gab in der letzten Versammlung der englischen Naturforscher Nachricht von einigen neuen Untersuchungen, die er in Bezug auf die Constitution gewisser Zusammensetzungen in Bezug auf ihren Wassergehalt bekannt gemacht hat. Er erläuterte seine Ansichten durch Schwefelsäure mit 1 und 2 Atome Wasser, durch Oxalsäure mit 1 und 3 Atomen Wasser und durch Salpetersäure, die 1 und 4 Atome Wasser enthält. Auch andre Zusammensetzungen wurden erwähnt, wie oxalsaure Magnesia, die 2 Atome Wasser enthält, oder dasjenige, welches als Krystallisationswasser der Oxalsäure betrachtet werden kann. Das oxalsaure, doppelt oxalsaure und vierfach oxalsaure Kali und mehrere andre salinische Zusammensetzungen wurden auch zur Erläuterung seiner Ansichten angeführt.

Wasserfreie Oxalsäure. $(\ddot{C} + \dot{C})$

Wasserhaltige Oxalsäure $(\ddot{C} + \dot{C})\ \dot{H}$

Oxalsäure . . . . $\dot{H}\ (\ddot{C} + \dot{C})\ 2\ \dot{H}$

Oxalsaures Kali . . $\dot{K}\ (\ddot{C} + \dot{C})\ \dot{H}$

Doppelt oxalsaures Kali $\dot{K}\ (\ddot{C} + \dot{C})\ \dot{H} + (\ddot{C} + \dot{C})\ 2\ \dot{H}$

Vierfach oxalsaures Kali $\dot{K}\ (\ddot{C} + \dot{C})\ \dot{H} + (\ddot{C} + \dot{C})\ 2\ \dot{H}$
$+ \dot{H}\ (\ddot{C} + \dot{C})\ \dot{H}$

Er lenkte darauf die Aufmerksamkeit auf das Ammoniak, welches nach seiner Ansicht in salinischen Zusammensetzungen die Function des Wassers verrichtet; eine Ansicht, deren Wichtigkeit er der Section dadurch darstellte, dass er ihre Aufmerksamkeit auf die Zusammensetzung des schwefelsauren Kupfers und zweier verschiedenen Kupferammoniumverbindungen hinlenkte.

3) *Ueber die Anwendung und Darstellung der Manganoxydulsalze,*

von

G. H. Zeller.

(Aus dem Correspondenzblatte des Apothekervereins in Würtemberg No. 14.)

(Bereits im V. B. dieses Journals theilten wir einen kurzen Auszug dieser Abhandlung, dem pharmaceut. Centralblatte entnommen, mit, der indessen an mehreren Unrichtigkeiten leidet. Wir bringen deshalb die Originalabhandlung, die wir der Güte des Herrn Verf. verdanken, nachträglich mit.

„Sie werden," schreibt uns der Herr Verf. bei Uebersendung derselben, „daraus ersehen, dass meine Methode wesentlich mit der von Everitt zusammenfällt, oder, — auf dem gleichen theoretischen Grunde der grösseren Verwandtschaft des Manganoxyduls zu den Säuren, als die des Eisenoxyds — beruht, mit dem Unterschied, dass ich blosse Digestion der Mangansalz-Auflösung mit einem Ueberschuss an (eisenhaltigem) kohlensaurem Oxydul anwendete, während Everitt die Mischung kochen lässt. — Ob diese Ausscheidung des Eisenoxyds, durch Digestion bei gewöhnlicher Sommertemperatur, auch bei grösseren Mengen Statt findet, wie sie bei Quantitäten von einigen Unzen bis zu 1 Pfund gelingt, — hatte ich noch nicht Gelegenheit zu prüfen. Im günstigen Falle aber würde dann wohl diese Behandlungsweise, in Verbindung mit der so zweckmässigen Methode Everitt's, nur einen kleinen Theil des Mangans zu fällen oder schon fertiges, kohlensaures Manganoxydul anzuwenden, das bequemste Mittel abgeben, die Chlorrückstände auf wohlfeile Art eisenfrei zu machen.")

Seit längerer Zeit haben diese Salze meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen und mich zur Beschäftigung mit denselben veranlasst; vorzüglich aber waren es folgende drei Betrachtungen, welche mich auf dieselben hingewiesen haben. Einmal die Thatsache, dass bei dem immer mehr zunehmenden Verbrauch des Chlors und Chlorkalkes alljährlich viele Hunderte von Centnern dieser Salze weggeworfen werden; zweitens, die aus den Versuchen von Herrn Prof. Ch. Gmelin über die Wirkungen der Metalle auf den thierischen Organismus

(Tübingen bei Laupp 1824) hervorgehende Erfahrung, dass die Manganoxydul-Salze eine auffallende Wirkung auf *die Leber* äussern, ein Organ, gegen dessen hartnäckige Krankheiten unser Arzneischatz bis jetzt so wenige specifische Mittel besitzt; und drittens die so eigenthümlichen und ausgezeichneten Charaktere des Metalls selbst und seiner Verbindung in Vergleich mit ihrer Anwendung.

Ich habe bei den Versuchen mit diesen Salzen meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die eisenfreie Darstellung derselben gewendet und immer nur unbenützte Rückstände von andern chemischen Arbeiten dazu benutzt. Sie haben das Resultat gegeben, dass, so nahe auch die genetische und chemische Verwandtschaft dieser zwei Metalle zu einander ist, die Mangansalze doch mit wenig Mühe und Kosten eisenfrei darzustellen sind.

Besonders auffallend erschien es mir, dass die der Medicin ein so viel versprechendes Heilmittel verkündigenden Beobachtungen von Gmelin, so weit ich nämlich mit der medicinischen Literatur bekannt bin, noch keine weiteren Versuche damit in Leberkrankheiten der Menschen zur Folge hatten und diese Salze, bei uns wenigstens, noch nicht in die Reihe der officinellen Arzneimittel aufgenommen sind. — Auch abgerechnet von dieser Erfahrung ist es zu verwundern, dass bei der grossen Zahl von Arzneimitteln, welche alljährlich eingeführt und versuchsweise angewendet werden, diesen Salzen seither so wenige Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, während doch die Natur dieses Metall uns so häufig darbietet und in so verschiedenen Verbindungen nieder- und nahe gelegt hat. — Ich kann es desshalb nicht unterlassen, zu Begründung meiner Ansicht, hier einige der wichtigsten Züge aus den natürlichen und chemischen Verhältnissen desselben anzuführen. —

Wie keine anderen Metalle, ausser dem Nickel und Kobalt, zeigen das Mangan und Eisen eine auffallende natürliche Verwandtschaft zu einander und Gleichförmigkeit im Vorkommen, und es ist eine in der analytischen Chemie nicht sehr angenehme Erfahrung, dass selten eine Eisenverbindung ohne Mangan, und Manganerze ohne Eisengehalt in der Natur gefunden werden. — Diese natürliche und chemische Verwandt-

schaft geht zuletzt auch in die organischen Verbindungen über, und wir finden das Mangan, wie das Eisen, sowohl in der Asche der Gewächse, als auch in den Knochen der Thiere und den Zähnen. Auch in den Mineralwässern begleitet das Mangan meistens das Eisen, und es ist eine noch unermittelte Frage: welchen Antheil das Mangan an der Wirksamkeit der eisenhaltigen Mineralwasser habe? — Als Element für sich betrachtet, stellt sich das Mangan als interessanter Vermittler auf die Grenze zwischen die schweren und leichten Metalle, und wir kennen bis jetzt keines unter den schweren, das die leichte und schnelle Oxydirbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur, an der Luft und unter Wasser, mit ihm theilte, so dass es den metallischen Radicalen der Alkalien und Erden, sowohl in seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff, als auch in der Beschaffenheit seines Oxyduls, so wie durch sein geringes specifisches Gewicht sehr nahe steht und gleichsam den Uebergang zu denselben bildet. Damit hängt zugleich auch die grosse Kraft, mit der es den Sauerstoff zurückhält, oder seine schwere Reducirbarkeit zusammen, die es gleichfalls mit jenen Metalloiden theilt. — Nicht minder merkwürdig ist auch der grosse Einfluss, welchen kleine Mengen beider Metalle gegenseitig auf ihre physischen Eigenschaften äussern, indem kleine Quantitäten Mangan die Verwandlung des brüchigen Eisens in den elastischen Stahl sehr begünstigen; kleine Beimengungen von Eisen dagegen das metallische Mangan magnetisch machen, und seine leichte Oxydirbarkeit schwächen. In seinen Verbindungsverhältnissen mit dem Sauerstoff zeichnet es sich vor den meisten Metallen durch die Zahl derselben aus, die in vier scharf bezeichneten Oxydationsstufen bestehen, von denen die eine, eine kräftige Base, die andere eine gleichfalls starke, interessante Säure darstellt. — Der leichte Uebergang der einen dieser vier Oxydations-Grade in den andern, wird bei der medicinischen Anwendung alle Beachtung verdienen und dieselben als oxydirende und desoxydirende Mittel anwendbar machen.

Die leichte Lösbarkeit der meisten Oxydulsalze in Wasser und zum Theil auch in Weingeist, ihre grosse Neigung, mit den Alkalien Doppelsalze zu bilden, erleichtern seine Anwendung in den verschiedensten Formen und Verbindungen. Auch in Beziehung auf die Veränderungen und Zersetzungen, welche

manche Metallsalze auf Pflanzenstoffe äussern, scheinen die Manganoxydulsalze, wenigstens das schwefelsaure, für die gleichzeitige Anwendung mit denselben günstige Eigenschaften zu besitzen, indem z. B. die wässerigen Infusionen oder Extractlösungen von Althea, Rheum, Valeriana, China, Sennä, Queckenwurzeln, Scilla unverändert bleiben, diejenigen von Gentiana, Caryophillata, Cort. Salicis sich wenig trüben, die Lösungen von Extr. Chamom. Millefol. Trifol. fibr. dagegen geben graubraune, flockige Niederschläge; Liquiritiae eine hellbraune pulverige, und Ratanhiae eine starke röthliche Ausscheidung. —

Wenn man nun schon aus dem Vorkommen des Mangans in organischen Körpern schliessen könnte, dass es kein dem Organismus feindliches Metall sei; wenn man ferner von der von Gmelin aus seinen Versuchen gefolgerten, jedoch nicht ausnahmslosen Regel ausgeht: „dass die Metalle, welche auf einem gewissen Grad von Oxydation die ganze Menge von Sauerstoff, welchen sie enthalten, durch eine bedeutende Kraft mit sich verbunden haben, vom Magen aus nicht sehr giftig wirken," so dürfte auch der Arzt bei den Versuchen mit diesen Salzen nicht sehr ängstlich sein; allein die Versuche von Gmelin haben auch bewiesen, dass, wenigstens das schwefelsaure Salz bei Thieren, in beträchtlichen Dosen, vom Magen aus keine heftigen Wirkungen äussert, dagegen stärker wirkt, wenn es in die Venen eingespritzt wird.

Eine weitere Berücksichtigung wird es gewiss auch verdienen, zu versuchen, welche Modification in der Wirkung manganhaltiger Eisensalze, und eisenhaltiger Mangansalze hervortrete, da wohl auch ein einflussreiches Verhältniss dieser beiden Metalle zu einander auch in medicinischer Hinsicht zu vermuthen wäre. Auch Versuche mit der äusserlichen Anwendung der Oxydulsalze zu Bädern, Einspritzungen, Salben, in Fällen wo eine desoxydirende Wirkung Heilung verspricht, dürften Berücksichtigung verdienen.

Die einzige Notiz, die mir über eine medicinisch-pharmaceutische Anwendung dieser Salze vor Augen gekommen, ist eine in Trommsdorf's Journal (14. Nov. 1827) enthaltene Abhandlung vom Herrn Apotheker Klauer in Mühlhausen, über die vortheilhafteste Bereitungsart einiger Mangansalze, in welcher von der zunehmenden Anwendung derselben in der Medi-

ein die Rede ist, von der mir aber bis jetzt auf anderem Wege nichts bekannt wurde.

Sollten jedoch die Manganoxydulsalze auch fernerhin in häufigeren medicinischen Gebrauch kommen, so möchte doch die Menge derselben, die dadurch alljährlich verbraucht würde, noch in keinem Verhältniss stehen mit derjenigen, welche so leicht aus den Chlorrückständen zu erhalten wäre, und diese würden nur dann in dem Grad nutzbar werden, dass ihre Verwendung einen Einfluss auf die Chlorfabrication erlangte, wenn diese Salze auch in den Künsten und Gewerben eine häufigere Anwendung fänden. Unter diesen ist mir bis jetzt nur die Färberei bekannt, in welcher sich, nach ihren bis jetzt bekannten Eigenschaften, eine nützliche Verwendung voraussetzen lässt. — Einmal könnten sie dienen, als desoxydirende Mittel, und die Eisenoxydulsalze in solchen Fällen vertreten, wo eine Nebenwirkung oder nachtheilige Folge der Eisenverbindung zu vermeiden wäre. — Ueber solche Verwendung fand ich bis jetzt nur eine Angabe von Saladin, in Dingler's Journal, welcher das salzsaure Mangan zur Desoxydation des Indigo vorschlägt, und behauptet, dass derselbe viel leichter und besser durch dasselbe desoxydirt werde, als durch den Eisenvitriol, und dass man, an der Stelle eines Pfundes von letzterem, nur $\frac{1}{8}$ Pfund salzsaures Mangan bedürfe. Es möchte die Mühe lohnen, diese Versuche mit einem so wichtigen und häufig verwendeten Farbstoff näher zu verfolgen. — Zu Hervorbringung verschiedener Farben auf Zeugen und anderer farbiger Niederschläge versprechen diese Salze weniger günstigen Erfolg, da ihr Verhalten in dieser Beziehung geringe Mannigfaltigkeit darbietet, und die auf Metallsalze wirkenden Reagentien keine ausgezeichneten Farben-Nuancen hervorrufen. — Sie möchten sich vorzugsweise auf braune Farben beschränken, welche durch oxydirende oder den Sauerstoff in die Freiheit setzende Körper, wie Chlorsäure und Chlor dadurch hervorgerufen werden, dass das Oxydul in den Oxydzustand übergeführt wird; nach einer brieflichen Notiz eines Freundes wird wirklich eine ähnliche Methode in den Indienne-Fabriken Frankreichs und der Schweiz zur Erzeugung der sogenannten Bister- und Tabakfarben angewendet.

Möchten diese wenigen Andeutungen Veranlassung wer-

den, die Aufmerksamkeit der Aerzte und technischen Chemiker auf diesen Gegenstand hinzulenken und ein so reichlich in dem deutschen Boden niedergelegtes Material fleissigerer Bearbeitung und nützlicher Anwendung entgegen führen.

Ich will nun noch die Hauptresultate meiner Versuche über die Darstellung eisenfreier Manganoxydulsalze aus unbenutzten Rückständen chemischer Arbeiten mittheilen.

Die Rückstände sind vorzüglich dreierlei Art. Entweder erhält man sie von der Bereitung des Sauerstoffes, oder von der Chlorentwicklung zu irgend einem Zweck, die nun entweder aus Kochsalz oder Salzsäure Statt findet.

1) Es wird wohl in vielen Apotheken von Zeit zu Zeit Sauerstoffgas zu Rettungsversuchen, oder zur Belehrung der Zöglinge bereitet; da es sich hier meist von kleineren, in kurzer Zeit leicht darstellbaren Quantitäten handelt, so ist wohl die Methode durch Erhitzen des Hyperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure die zweckmässigste. — Der Rückstand hiervon liefert auf dem kürzesten Wege ein reines schwefelsaures Salz, wenn der aus der Retorte mit warmem Wasser ausgespülte Rückstand in einer Abrauchschale zur Trockne verdünstet, im hessischen Tiegel bis zur Zersetzung des Eisensalzes geglüht und dann durch Wasser ausgezogen und krystallisirt wird. — Ich erhielt einmal selbst ohne Glühen ein eisenfreies Salz, nachdem der verdünstete Rückstand mehrere Monate lang bei Seite gestanden und wieder Feuchtigkeit angezogen hatte, wo sich das Eisensalz, wohl auf Kosten des überflüssig vorhandenen Manganoxyds, zersetzt hatte.

2) Wenn der Rückstand von der Chlorbereitung aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure aus der Retorte durch Behandeln mit warmem Wasser nach und nach herausgebracht und durch Absetzen und Filtriren klar erhalten worden, so lässt sich, besonders in der kälteren Jahreszeit, das Glaubersalz bei gehöriger Verdünstung fast vollständig heraus krystallisiren. Die grünliche Mutterlauge enthält neben freier Säure das eisenhaltige, schwefelsaure Manganoxydul, nebst einem Doppelsalz, aus diesem und schwefelsaurem Natron bestehend.

Wird die Mutterlauge ferner langsam verdunstet, so scheiden sich unter Entwickelung salzsaurer Dämpfe gelbliche Salz-

rinden aus, und man kann auf diese Art das Salz von der vielen freien Säure trennen, indem diese abgegossen, jene mit wenig Wasser abgespült, und nöthigenfalls gepresst werden. Dieses zum Theil wasserleere Salz löst sich nur langsam in kochendem Wasser auf, liefert aber durch Verdünsten und Abkühlen ein röthliches Salz, das durch Umkrystallisiren ziemlich rein, jedoch nicht eisenfrei erhalten werden kann. Um es vollkommen eisenfrei zu machen, wird es gelinde geglüht, aufgelöst und umkrystallisirt. — Nicht immer gelingt diese Methode gleich gut, und die Trennung des Doppelsalzes macht hier und da mehr zu schaffen. Das Ausdehnen und gelegentliche Besorgen der Arbeit ist vortheilhaft, indem sich dabei das Eisenoxydul höher oxydirt und als Oxyd oder basisches schwefelsaures Salz ausscheidet.

Sicherer gelangt man zum Ziele durch Fällung der aufgelösten Metalle durch kohlensaures Natron, und Wiederauflösen des kohlensauren Manganoxyduls in verdünnter Schwefelsäure, oder einer andern, mit der man das Oxydul verbunden haben will. — Vorerst lässt sich hierbei dadurch, dass man die Präcipitation in Pausen verrichtet, der grösste Theil des Eisens vom Mangan trennen, noch vollständiger aber kann dieses geschehen bei der Wiederauflösung in Säuren.

Wird eine filtrirte Lösung des Chlorrückstandes in vier Pausen mit kohlensaurem Natrum gefällt, und die Niederschläge abgesondert gesammelt und getrocknet, so zeigt schon die verschiedene Farbe derselben die Abnahme des Eisengehalts in den letzteren, so wie die Prüfung ihrer Lösungen mit Reagentien; allein letztere beweist auch, dass keiner der Niederschläge vollkommen eisenfrei ist. — (Uebrigens versteht es sich von selbst, dass die Güte des angewendeten Braunsteins und die Menge des für die verschiedenen Pausen verbrauchten Fällungsmittels diese Angabe sehr modificiren können.) — Allein, wenn selbst die ganze Menge der aufgelösten Metalle auf einmal niedergeschlagen wird, so kann aus dem gelblichen, eisenhaltigen Präcipitat ein vollkommen eisenfreies Salz erhalten werden, wenn die *Säure damit übersättigt* und mit dem Ueberschuss eine Zeit lang digerirt wird. Diese Erfahrung macht bei der Prüfung der einzelnen Niederschläge die Vorsicht nöthig, dass

die Auflösungen derselben sehr vorsichtig neutralisirt werden müssen, denn bei den ersten Versuchen zeigten sich mir sämmtliche drei letzten Niederschläge vollkommen eisenfrei, weil ich zu der Säure überschüssiges, kohlensaures Oxydul gebracht hatte, und erst nach Ansäuerung derselben, und, für die Probe mit Galläpfel tinktur, erneuerte Sättigung mit Ammoniak, liess sich das bei den ersten Proben gefällte Eisen durch Reagentien erkennen.

Ein Chlorrückstand, zu welchem nach dem so zweckmässigen Verhältniss von Geiger $12^1/_2$ Braunstein verwendet worden, gab 13 Unzen eisenhaltiges und nach Wiederauflösung und Fällung 11 Unzen eisenfreies, kohlensaures Manganoxydul.

Ob es gleich kein Vortheil ist, das Glaubersalz aus kohlensaurem Natrum zu bereiten, so wird es doch bei der Anwendung dieser Methode im Grösseren sich der Mühe lohnen, dasselbe durch Krystallisation aus der von der Fällung rückständigen Flüssigkeit zu gewinnen, da es rein aus derselben erhalten werden kann und immerhin einen Theil der Kosten des Natrons ersetzt. —

3) Wird das Chlor durch Kochen der Salzsäure mit Braunstein bereitet, so kann aus der rückständigen Flüssigkeit das salzsaure Manganoxydul auf den gleichen Wegen erhalten werden. Wird durch langsames Verdünsten derselben die eisenreichere Mutterlauge von den ausgeschiedenen Salzrinden getrennt und letztere durch Wiederauflösen, oftmaliges Umkrystallisiren und sorgfältiges Abspülen der Krystalle gereinigt, so kann ein *vollkommen eisenfreies* Salz erhalten werden; allein dieses Geschäft ist langwierig und mit Verlust verknüpft, jedoch ausführbar, wenn es nur als Nebensache, bei gelegentlicher Benützung von Feuer und Zeit, betrieben wird. Wenn es übrigens auch im Grösseren nicht vortheilhaft sein sollte, so ist es doch in theoretischer Hinsicht bemerkenswerth, dass zwei ihrer Natur nach einander so nahe verwandte Salze, beide leicht auflöslich und zerfliesslich, dennoch durch die Krystallisationskraft vollkommen von einander geschieden werden können. —

Die leichte Zersetzbarkeit des salzsauren Eisenoxyds durch Erhitzen und Abscheidung eines in Salzflüssigkeiten fast un-

löslichen basischen Salzes, geben die Mittel an die Hand, durch Abdampfen des Chlorrückstandes zur Trockene und vorsichtiges Rösten desselben bis zur Zersetzung des Eisensalzes, dennoch durch Krystallisation ein ziemlich reines Salz im Grösseren auf diesem Wege darzustellen.

Schneller kann jedoch das Material zu eisenfreien Mangansalzen erhalten werden durch Fällung mit kohlensaurem Kali wie bei No. 2. — Wird eine tief bräunlichgelbe und eisenreiche salzsaure Manganlösung im verdünnten Zustande langsam und mit Unterbrechungen durch Potaschenlösung gefällt, so tritt ein Zeitpunct ein, wo die Lauge wasserhell erscheint; wird nun dieser Niederschlag getrennt und die Präcipitation der abfiltrirten Flüssigkeit vollendet, so erhält man ein, wenig eisenhaltiges, kohlensaures Oxydul von einer, dem vollkommen reinen, ganz gleichen Farbe. — Durch seine Auflösung können nun mittelst der so wohlfeilen Säuren durch Uebersättigung die beliebigen Mangansalze leicht und um so wohlfeiler dargestellt werden, da diese Chlorrückstände viel weniger, zum Theil gar keine freie Säure enthalten, und darum weniger Fällungsmittel bedürfen.

Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellten eisenfreien Mangansalze geben übrigens noch einen andern Metallgehalt zu erkennen, der sich theils dadurch kund thut, dass die durch Gallustinctur im Augenblick unveränderte Probe, nach kürzerer oder längerer Zeit eine gelbbräunliche Trübung und Flocken-Abscheidung — auch der Niederschlag durch blausaures Eisenoxydulkali eine röthliche Schattirung zeigt. — Hydrothionwasser färbt schwarzbraun, und der gesammelte Niederschlag giebt sich als Schwefelkupfer zu erkennen. Es ist mir nun bis jetzt kein anderes Mittel bekannt, diesen kleinen Kupfergehalt auszuscheiden, als durch Hydrothionsäure, und die für den medicinischen Gebrauch bestimmten Mangansalze müssen jedenfalls zuvor durch dieselbe gereinigt werden.

Wollaston giebt an, dass der in den Hohöfen hier und da auf übergahrem Gusseisen vorkommende, sogenannte künstliche Graphit meistens ein Mangan-Graphit, — eine Verbindung des Mangans mit Kohlenstoff sei. Ich habe einen solchen, von dem Hohofen in Friedrichsthal, in schönen gros-

sen, glänzenden Blättern, in dieser Beziehung untersucht und gefunden, dass dieser ein wirklicher Eisen-Graphit ist, und nur Spuren von Mangan enthält.

---

4) *Nachricht über einige chemische Processe,*

von

Franz Barker,

Prof. der Chemie zu Dublin.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 407.)

Es ist seit Bergmann bekannt, dass verdünnte Essigsäure wenig oder keine Wirkung auf Eisenoxyd hat; es ist aber vielleicht nicht allgemein bekannt, dass dieses Oxyd von Schwefel- oder Salzsäure und wahrscheinlich auch von den meisten andern Säuren vermittelst eines alkalischen essigsauren Salzes völlig abgesondert werden kann, wobei das Alkali seine gewöhnliche Wirkung, das Oxyd zu trennen, äussert, während die Essigsäure unthätig bleibt und sich nicht mit demselben vereinigt, und dass vermittelst essigsauren Kalis Eisenoxyd völlig vom Manganoxyd getrennt werden kann, indem ein Theil des essigsauren Kalis durch das Mangansalz, welches essigsaures Manganoxyd bildet, zersetzt wird, während der andre Theil des essigsauren Kalis das Eisenoxyd absondert, auf welches die verdünnte Essigsäure keine Wirkung hat. Die aus diesem Verfahren hervorgehenden Vortheile sind einleuchtend, da es dem chemischen Analytiker ein Mittel an die Hand giebt, das Eisenoxyd und Manganoxyd durch leicht zu erhaltende und in den Händen jedes Chemikers sich befindende Agentien von einander zu trennen.

Da der Erfolg dieses Verfahrens grossentheils von der Aufmerksamkeit auf unbedeutende bei der Ausführung dieses Processes vorkommende Umstände, besonders von den verhältnissmässigen Quantitäten der dazu gebrauchten Substanzen abhängt, so werden einige Versuche angeführt.

Versuch. — Es werden fünf Gran grünes schwefelsaures Eisen in 50 Maassgran kaltem destillirtem Wasser aufgelöst. Zu diesem werden, mittelst einer Tropfröhre, 6 Tropfen verdünnter Salpetersäure von 1,280 specifischem Gewicht hinzu-

esetzt. Setzt man diese Mischung der Hitze aus, so bekommt ie eine dunkle Olivenfarbe, was von der Zersetzung der Salpetersäure durch das Eisenoxyd, und von der Absorption des Stickstoffoxydes durch die Eisenauflösung herrührt. Wird die Mischung bis zum Aufwallen erhitzt, so verschwindet diese Farbe und an ihre Stelle tritt die gewöhnliche gelbe Farbe einer Auflösung des Eisenoxydes. Zu der Auflösung des schwefelsauren Eisens, das durch die Wirkung der Salpetersäure so verändert ist, muss eine wässerige Auflösung von essigsaurem Kali, die ein Zehntel ihres Gewichtes essigsaures Salz enthält, in der Quantität von zwei hundert Maassgranen hinzugesetzt werden. Nach diesem Zusatze bekommt die Mischung eine dunkel röthlichbraune Farbe, die fast so dunkel wie Portwein ist. Die Mischung muss jetzt durch ein dem ihrigen gleiches Volumen Wasser verdünnt und der Hitze ausgesetzt werden, bis sie kocht; worauf man sie etwa zwei Minuten aufwallen lässt. Das Eisenoxyd fängt an sich abzusondern, so wie die Hitze sich dem Siedpuncte nähert und in kurzer Zeit hat sich das ganze Oxyd getrennt. Hat man die Mischung, während sie heiss ist, filtrirt, so erscheint die Flüssigkeit, welche durch das Filter geht, farblos, und bietet nach dem Hinzusetzen des blausauren Kalis weder Niederschlag noch blaue Farbe dar, welche die Gegenwart von Eisen anzeigen. Das auf dem Filter zurückbleibende Pulver mit heissem Wasser gut abgewaschen hat eine nelkenbraune Farbe.

Das Hinzusetzen von Salpetersäure nebst dem darauf folgenden Aufwallen ist zum Gelingen dieses Versuches wesentlich erforderlich. Denn wenn das grüne schwefelsaure Eisen ohne Zusatz von Salpetersäure gebraucht wird, so geht, wenn man die Auflösung von essigsaurem Kali hinzusetzt und die Mischung kochen lässt, die Farbe nicht ins Röthlichbraune über, sondern es sondert sich ein schwarzes Pulver ab und die Mischung bietet nach dem Filtriren eine Flüssigkeit von einem starken Eisengeschmacke dar, und giebt mit dem blausauren Kali einen reichlichen Niederschlag von einer bläulichweissen Farbe. Hieraus erhellt, dass die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd dem Hinzusetzen des essigsauren Kalis vorausgehen muss, da es sonst unfähig ist, das Eisenoxyd von der Säure zu trennen.

Wird eine Auflösung von grünem salzsaurem Eisen auf die der oben angegebenen ähnliche Art behandelt, indem man das Eisenoxydul in Eisenoxyd vermittelst Salpetersäure umwandelt und die Auflösung durch essigsaures Kali und Hitze zersetzt, so werden dieselben Wirkungen wie bei dem grünen schwefelsauren Eisen hervorgebracht.

Wenn zu einer Auflösung des auf die oben beschriebene Art erzeugten Eisenoxydes eine Auflösung von Manganoxyd hinzugesetzt, darauf die Auflösung des essigsauren Kalis und Hitze angewendet wird; so findet ein ähnliches Absetzen von Eisenoxyd Statt, und die filtrirte Flüssigkeit bietet nach Hinzusetzung des blausauren Kalis einen blassfarbigen Absatz dar, der ohne Beimischung von Blau ist. Das Eisenoxyd ist daher auf dem Filter zurückgeblieben und das aufgelöste Manganoxyd ist durchgelaufen und giebt mit dem blausauren Kali seinen eigenthümlichen Niederschlag. Hierbei ist noch zu bemerken, dass eine Auflösung des salzsauren Mangans durch Vermischung mit essigsaurem Kali und Anwendung der Hitze nicht trübe gemacht wird.

Aus den vorhergehenden Versuchen, die viele Mal wiederholt worden sind, folgt, dass Eisenoxyd völlig von Schwefelsäure oder Salzsäure durch essigsaures Kali abgesondert werden kann, und dass in einer gemischten Auflösung von Eisenoxyd und Manganoxyd in einer Säure vermittelst des essigsauren Kalis eine vollständige Absonderung des Eisenoxydes bewerkstelliget werden kann, wenn man nur gehörige Aufmerksamkeit auf die verhältnissmässigen Quantitäten der bei der Mischung gebrauchten Ingredienzien gewendet hat. Zur Bewirkung dieser Zersetzung kann statt des essigsauren Kalis auch essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak gebraucht werden.

Es werden noch zwei andre chemische Thatsachen angeführt.

1) Wie die Fällung der ammoniakalischen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde beschleunigt und deutlicher gemacht wird, wenn man auf den innern Seiten eines gläsernen Gefässes, worin sich die Flüssigkeit befindet, mit einem Glasstabe streicht, eine Thatsache, die zuerst von dem verstorbenen Dr. Wollaston beobachtet wurde, so wird auf eine ähnliche Weise die

Absonderung des doppelt weinsteinsauren Kalis aus irgend einer Kali enthaltenden Mischung, zu welcher Weinsteinsäure in gehöriger Quantität hinzugesetzt worden ist, beschleunigt und deutlicher gemacht werden, wenn man die innern Seiten des Gefässes mit einem Glasstabe streicht, indem sich die Krystalle des doppelt weinsteinsauren Salzes zuerst an diese Striche setzen.

2) Dass salpetersaures Blei eben so wie salpetersaures Baryt aus seiner wässerigen Auflösung durch Zusatz starker Salpetersäure gefällt wird, welche in jedem Falle eine ähnliche Wirkung zeigt, indem sie dem Salze das Wasser entzieht.

---

5) *Ueber einige sonderbare Erscheinungen an der Flamme des Kohlengases,*

von

R. Mallet.

(Aus the London and Edinburgh philos. Mag. third series No. 41. November 1835. S. 404.)

Wenn ein Argandscher Gasbrenner angezündet, eine konische Röhre von einem gewissen Durchmesser concentrisch in dieselbe hineingefügt wird, so dass das Ende derselben eine gewisse Strecke weit in den Brenner hinein geht, und während das Gas entzündet wird, durch die konische Röhre ein Luftstrom in derselben Richtung wie die Gasströme getrieben wird, so weicht unter gewissen Bedingungen die ganze Flamme zurück, oder zieht sich zwischen die innere Oberfläche des Brenners und die äussere Oberfläche der konischen Röhre zurück, und es kommt nichts weiter heraus als ein Strom stark erhitzter Kohlensäure und Wasserdampf. Auf diese äusserst sonderbare Erscheinung des Laufes zweier in so naher Berührung stehender Ströme in entgegengesetzter Richtung scheint die Grösse des Brenners keinen Einfluss zu haben, wenn nur der Brenner und die konische Luftröhre in einem gewissen Verhältnisse zu einander bleiben. Die Versuche wurden vornehmlich mit zwei Brennern angestellt, von denen der eine inwendig $^3/_4$ Zoll im Durchmesser und längs seiner Achse gemes-

sen, $1\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe, und der andre $\frac{7}{16}$ Zoll inwen
Durchmesser und $1\frac{3}{8}$ Zoll Tiefe hatte.

Bei dieser wurde die Zurückweichung der Flam
vollkommensten hervorgebracht, und zwar bei dem
sen Brenner vermittelst einer Röhre von $\frac{5}{16}$ Zoll im
messer, fand aber noch bis zu einem gewissen Grade St
der Durchmesser der Röhre bis auf $\frac{1}{8}$ Zoll reducirt
bei dem kleinern dagegen vermittelst einer Luftröhre v
Zoll im Durchmesser, fand jedoch noch in einem g
Grade Statt bei einer Röhre, die blos $\frac{1}{20}$ Zoll im Dur
ser hatte.

Wurde die konische Luftröhre nicht in den Brenn
eingesteckt, sondern blos dicht an seine Basis oder unter
nung gehalten, so fand keine Zurückweichung der Flamm
nur dass sie kleiner und die Verbrennung vollkommener
Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn eine dem innern
des Brenners am Durchmesser gleiche Röhre gebrauch
in welchem Falle es einleuchtend ist, dass keine Flam
rückweichen konnte.

Zur vollkommnen Hervorbringung der vorher erw
Wirkungen ist es nothwendig, dass die in dem Brenner
lichen Oeffnungen für das Gas viel kleiner und zahlreich
als gewöhnlich. Ist die Achse der konischen Luftröhre
des Brenners parallel, so ist die Richtung jedes aus d
chern, die in dem Brenner sind, herauskommenden Fläm
aus derselben parallel, wenn die Luftröhre und der
beide concentrisch sind. Wenn aber, während sie conce
bleiben, die Achse der Luftröhre gegen die des Brenners
ist, so erfolgt eine weit sonderbarere Wirkung. Jedes F
chen beschreibt nämlich besonders eine Spirale um die
Fläche des Brenners, indem er von ein Drittel bis vi
zur Hälfte sich herumwendet.

Wird die konische Luftröhre, während sie noch wi
geneigt ist, jetzt mit derjenigen Seite des Brenners,
welche sie geneigt ist, in Berührung gebracht, so w
Krümmung der Spirale sehr gemindert; die Flamme aber
sehr an die der Luftröhre entgegengesetzte Seite des B
zurückgewichen, dass sie an dem untern Ende desselbe
auskommt. Dieselben Wirkungen werden hervorgebracht

... man die Brenner vertical, aufwärts oder oberwärts, oder ho-... ...tal, oder mit verschiedenen Winkeln geneigt sein, wobei ...ben blos den Störungen unterworfen sind, welche durch Aufsteigen der nahen Ströme erhitzter Luft verursacht ...

Die Wirkungen scheinen nicht von der Verschiedenheit der ...ratur zwischen dem Luftstrome aus der Flamme abzuhän-... da auch, wenn ersterer bis gegen 600° Fahrenheit erhitzt keine Veränderung erfolgt; noch scheint auch der Win-... der konischen Röhre von sehr wesentlichem Einflusse zu ... er müsste denn so gross sein, dass er beinahe die Oeff-... des Brenners verstopfte. Eine cylindrische Röhre kann so gut dazu gebraucht werden, wie eine konische, aber ...gekehrter Kegel, das heisst eine Röhre, die oben weiter ... bringt die Wirkung nicht hervor. Röhren von verschie-... andern Formen bringen entsprechende Veränderungen der ...hnsten Erscheinungen hervor. Wird eine grosse, flache ...be, mit einer Oeffnung, die so gross ist, dass der Bren-... hineingeht, dicht an sein offenes Ende so befestigt, dass das Aufsteigen der dem innern Luftstrome parallelen äussern Ströme hindert, so ändert diess die Wirkungen nicht.

Die Zurückweichung der Flamme wird beträchtlich ver-...dert, wenn man den Raum an dem untern Ende des Bren-... zwischen ihm und der Luftröhre verstopft, wird aber ... gänzlich aufgehoben.

Eine andre sonderbare, mit dieser in Verbindung stehende ...tsache bleibt noch zu erwähnen übrig. Wird eine glä-...ne oder kupferne Röhre von ungefähr 3/8 Zoll grösserem ...rchmesser als die des Brenners auswendig über denselben ...setzt, so wird derselbe Ton hervorgebracht, wie bei dem ...hl bekannten Versuche der Verbrennung reinen Wasser-...offes, aber er ist weit lauter. Besonders gab die kupfer-... Röhre, welche 18 Zoll Länge und 1 3/8 Zoll im Durch-...messer hatte, einen überaus starken Ton von sich. Die ...änge der Röhre brachte in der Beschaffenheit der Flamme ...eine Veränderung hervor, eben so wenig als diess bei einem grössern Durchmesser derselben der Fall war, obgleich beides natürlich den musicalischen Ton veränderte. Wurde aber der Durchmesser der Röhre, sie mochte nun von Glas oder Kupfer

sein, beinahe auf die Grösse des äussern Durchmessers des Brenners reducirt, so ging die zurückgewichene Flamme, wenn das Ende der Röhre dem Brenner genähert wurde, wieder vorwärts, und kam, wenn nicht mit Geschicklichkeit zu Werke gegangen wurde, sogar heraus, oder verlöschte in dem Augenblicke, wo der Brenner in die Röhre hineingefügt wurde. Wenn es aber gelang, den Brenner in die Röhre hinein zu bringen, so wich den Augenblick, wenn der Brenner in die Röhre hineingefügt wurde, die Flamme wieder wie zuvor zurück.

Der bei den meisten Versuchen angewendete Gasdruck war der gewöhnlicher Hauptröhren, wie sie bei uns sind, ungefähr $1^{3}/_{4}$ Zoll Wasser. Der Druck des Luftstromes, welcher durch einen guten doppelten Blasebalg erzeugt wurde, war gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule (von $2^{1}/_{2}$ Zoll). Es fand jedoch keine wesentliche Veränderung in der Wirkung Statt, wenn das Gas bis zu ungefähr zwei Atmosphären verdichtet und es bei diesem Drucke entzündet herausgelassen wurde, vorausgesetzt, dass der Druck des Luftstromes ebenfalls fast in demselben Verhältnisse gesteigert wurde.

Bei einem nicht so starken Luftstrome, wie der oben erwähnte, wurden die Wirkungen nur unvollkommen hervorgebracht, und bei einem weit stärkern wurde die Flamme ausgeblasen.

Die Temperatur des durch die Flamme erhitzten Luftstromes, wenn dieselbe am meisten zurückgewichen ist, war in einer Entfernung von 4 Zoll von dem Brenner 4320 Fahrenheit oder vielleicht etwas höher. Die Verbrennung der Flamme ist in allen vorhererwähnten Fällen durchaus vollkommen, ihre Farbe ist dunkelblau, und das Volumen der fortgetriebenen stark erhitzten Luft ist sehr gross, so dass dieselbe sehr nützliche Anwendungen im Laboratorio finden kann. Sie ist nicht vollkommen trocken, aber frei von Russ und Rauch.

Literarischer Anzeiger.

1836. No. I.

Dieser literarische Anzeiger wird dem *Journale für praktische Chemie*, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *F. W. Schweigger-Seidel*, und den *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, beigeheftet. Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

Bei *A. Rücker* in *Berlin* ist erschienen:

Kreisig, C. F., der Zeugdruck und die damit verbundene Bleicherei und Färberei. 1r u. 2r Bd. Mit 7 Kupfern. gr. 8. 10 Rthlr.

Der Verfasser des vorstehenden Werkes, der von den berühmtesten Fabrikanten nicht selten zu Rathe gezogen wird, theilt in solchem das Resultat seiner vieljährigen Erfahrungen mit. Er handelt in der Einleitung zum ersten Bande von den Substanzen, welche beim Zeugdruck, der Bleiche und dem Färben gebraucht werden. Demnächst lehrt er die Bleiche der vegetabilischen, der vegetabilisch-animalischen, und der rein animalischen Stoffe, und darauf die Färberei. Er trägt im ersten Abschnitt die Bereitung der Mordants oder Basen, die Metallauflösungen, und die Lehre von den Farbematerialien und deren Auflösungen; im zweiten die Verdickung der Mordants und Farben; im dritten den Handdruck mit Farben, die einer Nachfärbung bedürfen; im vierten das Bedrucken der baumwollenen Gewebe mit farbigen Oxydniederschlägen, Metallen und Erdfarben; und endlich im fünften die Lehre von den Tafeldruckfarben vor. Der zweite Band enthält den Beiz- oder Aetzdruck der baumwollenen Zeuge; die bunten Beiz-Arbeiten auf baumwollenen Geweben, nebst der dazu gehörigen Grundfärberei; den Iris- oder Regenbogendruck mit Beizfarben oder Reservagen, desgleichen mit Mordants und den tafelförmigen Irisdruck; das Illuminiren oder Passen der Zeuge mit mehreren Farben in einem Aufdruck; den Druck von bunten Streifen mit Ueberdruck von bunten Beizfarben; das Nuanciren der auf den Zeugen dargestellten Farben durch Ueberdruck, wobei der weisse Grund unverändert bleibt, und endlich die Arbeiten durch die kalte Indigoküpe.

Der dritte und letzte Band dieses Werkes, welcher binnen Jahresfrist erscheinen soll, wird enthalten: die Purpurroth-Fabrikation in ihren sämmtlichen Zweigen; das Englisch- oder Fayence-Blau und Grün; die Dampfarbeiten auf baumwollenen Geweben; den Walzen- und Maschinendruck; den Plattendruck; den Manchesterdruck; den Leinendruck; das Ausbleichen verdorbener Farben; den Druck der schaafwollenen Zeuge, nebst dem dazu gehörigen Weissmachen derselben; den Druck der Chally- und Toilinet-Zeuge; den Druck der baumwollenen und schaafwollenen Zeuge, und endlich die Appretur der fertigen Zeuge.

Das Werk enthält einen lehrreichen Schatz von kostbaren Erfahrungen, und ist in der That einem jeden Fabrikanten des Faches höchst unentbehrlich und nützlich.

Mineralogie.

I.

Ueber Krystallsystem und Krystallreihe,

von

Fr. von Kobell.

Man kann es als eines der wichtigsten Ergebnisse wis-
nschaftlicher Forschung und logischer Combination betrachten,
ss die grosse Menge der wesentlichen Gestalten der unorga-
ischen Natur gegenwärtig in wenigen Systemen eine Anord-
ng findet, welche so naturgemäss ist, dass dadurch sogar die
fahrung anticipirt und das mögliche Erscheinen, sowie das
chtvorkommen gewisser Combinationen an krystallisirenden Mi-
ralien zum Voraus mit voller Sicherheit bestimmt werden kann.
an hat überdiess die Gesetze aufgefunden, welche das Nicht-
scheinen gewisser Gestalten überhaupt erklären, welche aus
n bekannten mathematisch sehr leicht zu construiren sind, und
hat sich der Unterschied einer krystallographischen von der
in mathematischen Ableitung ergeben.

Man verdankt die Entdeckung der Gesetze, welche der
ldung der Krystallsysteme und der krystallographischen For-
endeduction zum Grunde liegen, dem grossen Hauy, die An-
endung und Ausführung derselben aber nach mannigfaltigen
ziehungen zunächst Weiss und Mohs.

Die Begriffe von Krystallsystem und Krystallreihe sind von
n Krystallographen nicht immer gleichlautend gegeben wor-
en, obwohl über die Zahl und Art der Krystallsysteme keine
resentliche Meinungsverschiedenheit Statt findet.

Mohs *) definirt *Krystallreihe* als den Inbegriff aller, aus

*) Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreiches S. 162
und 163.

einer durch ihre Abmessungen bestimmten Grundgestalt abgeleiteten, einfachen Gestalten, und *Krystallsystem* als den Inbegriff aller, aus gleichartigen Grundgestalten abgeleiteten Krystallreihen.

Nach Naumann *) ist Krystallsystem der Inbegriff aller derjenigen Gestalten, welche bei gleicher Zahl und gleichem allgemeinem Neigungsverhältniss der Coordinatenebenen dasselbe allgemeine Grössenverhältniss der Axen besitzen; Krystallreihe der Inbegriff aller Gestalten, welche aus einer völlig bestimmten Grundgestalt abgeleitet werden können.

Nach G. Rose **) ist Krystallsystem der Inbegriff von Formen, deren Axen sich in Zahl, Lage und gegenseitiger Grösse gleich verhalten.

Bei diesen Definitionen kommt es natürlich darauf an, was unter Ableitung, Grundgestalt und Axen zu verstehen sei. Gehen wir hierauf zurück, so finden wir, dass die Definition von Mohs nicht genügend sein kann, und bemerken auch, dass nach der von G. Rose gegebenen, die Vereinigung mancher Formen Schwierigkeiten unterliegt, welche entfernt werden könnten.

Die Ableitung betreffend, so ist bei Mohs in den hieven und über Combinationsfähigkeit handelnden Artikeln nicht bestimmt dargethan, worin der Unterschied rein mathematischer und krystallographischer Ableitung besteht. Es kann aber hier nur die letztere gemeint sein. Da nach Mohs ein Krystallsystem die aus gleichartigen Grundgestalten abgeleiteten Krystallreihen umfasst, so giebt es also so viele Krystallsysteme, als es verschiedene Grundgestalten giebt.

Damit aber eine Gestalt Grundgestalt sein könne, so muss sie nach Mohs folgende Eigenschaften haben:

1) Sie muss eine vollflächige, einfache Gestalt sein, nicht eine Hälfte, ein Viertel, auch nicht eine Doppelgestalt.

2) Sie sei von keiner andern, die ebenfalls Grundgestalt und als solche bereits gebraucht worden ist, ableitbar,

3) von der geringsten Anzahl von Flächen begrenzt,

4) in keiner ihrer Abmessungen unendlich, und

*) Lehrbuch der reinen und angewandten Krystallographie B. I. p. 62 und 76.

**) Elemente der Krystallographie p. 12 und 13.

5) soll in ihr der Grund von den besondern Eigenthüm-
chkeiten der Combinationen, welche die aus ihr abgeleiteten
estalten mit einander hervorbringen, enthalten sein.

Durch Gestalten, welche diese Eigenschaften haben, wer-
en zwar die Krystallsysteme geschieden und festgestellt, da-
it werden aber diese Gestalten selbst zugleich Glieder von
rystallreihen, in welchen sie vielleicht niemals vorkommen.
lan kann allerdings einen Unterschied machen zwischen der
rundgestalt eines Krystallsystems und der einer Krystallreihe.
ie gleichschenklichen hexagonalen Pyramiden können zwar von
homboedern abgeleitet werden, wenn wir aber in der Krystall-
ihe eines Minerals nur solche Pyramiden, in einer andern nur
homboeder beobachten, so ist es unnatürlich, in der einen
enso ein Rhomboeder als Grundgestalt zu setzen, wie in der
ndern. Würden wir aber bei jener, der Natur gemäss, eine
exagonale Pyramide, bei dieser ein Rhomboeder zur Grund-
estalt wählen, so hätten wir hier nach dem aufgestellten Grund-
tze nicht *ein*, sondern zwei Krystallsysteme. Diesem zu be-
egnen ist die Bedingung in 2) nothwendig geworden, wonach
eine hexagonale Pyramide Grundgestalt sein kann, wenn schon
gendwo ein Rhomboeder als solche gebraucht wurde, und um-
ekehrt. Der gegebene Begriff von Krystallsystem ist also in
fern ungenügend, als er eine naturwidrige Bedingung für die
Vahl einer Grundgestalt nothwendig macht.

In Betreff der fünften Eigenschaft, welche einer Grundge-
alt zukommen soll, so ist nicht einzusehen, warum Mohs im
esseralen System das Hexaeder als Grundgestalt gewählt hat.
on dem Charakter der Combinationen führt Mohs an, dass
erselbe darauf beruhe, dass die Combinationen entweder nur
us vollflächigen Gestalten bestehen, oder dass auch Hälften und
iertel in sie eintreten, und dass aus der Zerlegbarkeit der
ollflächigen Gestalten und aus den Grundgestalten, woraus sie
geleitet werden, der Charakter der Combination beurtheilt wer-
en muss.

Das Hexaeder ist aber keiner Zerlegung fähig, in ihm
ann also der hemiedrische Charakter einer Combination nicht
kennbar sein. Würde man aber statt des Hexaeders eine an-
ere Grundgestalt setzen, so müsste man gegen die 3te Be-

dingung anstossen, da im thesseralen Sytem keine vollflächige Gestalt weniger Flächen hat, als das Hexaeder.

Man wird aus diesen Bemerkungen ersehen, dass die Basis für die Entwickelung der Begriffe von Krystallreihe und Krystallsystem bei Mohs nicht so gut gewählt ist, als es auf den ersten Blick vielleichl scheinen mag.

Was die von Naumann und G. Rose gegebenen Begriffe betrifft, so möchte ich dagegen bemerken, dass sie nicht wohl die Einführung eines rechtwinklichen Axenkreuzes für klinorhombische und klinorhomboidische Formen gestatten, wofür doch mancherlei Gründe vorhanden sind. Auch wird die Klarheit und Evidenz derselben dadurch beeinträchtigt, dass man ungleichartige (wenigstens scheinbar ungleichartige) Axen als gleichartig zu setzen hat, wenn man gewisse Formen zu einem Sytem vereinigen will. Ein Beispiel giebt die Quadratpyramide und das Dioctaëder. Das eine Paar der rechtwinklichen Eckenaxen, welche in der Basis des Dioctaëders liegen, entspricht den Eckenaxen an der Basis der Quadratpyramide, das zweite (diagonale) Paar dieser Axen am Dioctaëder entspricht aber den Seiten der Basis der Quadratpyramide, oder den Axen, welche durch die Randkanten gehen und sich rechtwinklich schneiden. Wenn man hier Kanten- und Eckenaxen gleichbedeutend setzt, so haben allerdings beide Gestalten dieselbe Zahl, Lage und (allgemeine) gegenseitige Grössenverhältnisse der Axen, und der Unterschied zwischen beiden liegt nur darin, dass die Basis des Dioctaëders ein Octogon wird, weil die Arme seiner beiden rechtwinklichen Axenkreuze sich anders als $1 : \sqrt{2}$ verhalten, für welches Verhältniss kein Octogon möglich ist, sondern ein Quadrat entstehen muss.

Mir scheint, dass man die Begriffe von Krystallsystem und Krystallreihe so feststellen könne, dass darin die wesentlichsten Naturgesetze der Krystallerscheinung und Krystallverbindung ausgesprochen werden, und dass bei Anwendung dieser Begriffe die oben erwähnten Schwierigkeiten nicht Statt finden.

Die Gesetze, welche die Combinationsfähigkeit beobachteter Krystalle in der Natur bestimmen und welche von bekannten auf möglich vorkommende unbekannte Formen zu schliessen gestatten, sind folgende:

1) Gleichartige Flächen, Kanten und Ecken, also gleichartige Krystalltheile überhaupt, erleiden bei eintretenden Veränderungen gleiche Veränderung.

Dieses Gesetz, von Haüy *das Gesetz der Symetrie* genannt, gilt, mit der weiter unten angegebenen Ausnahme, in voller Allgemeinheit. Die Gleichartigkeit von Krystalltheilen bestimmt sich aber theils durch ihren mathematischen und stereometrischen, theils durch ihren physikalischen Charakter. Was ersteren betrifft, so sind die von Hauy und Mohs gegebenen Bestimmungen darüber bekannt, was aber letztern betrifft, so gilt im Allgemeinen Folgendes:

1) Physikalisch, nach wesentlichen Eigenschaften des Glanzes, der Härte, der Spaltbarkeit, Streifung, und des optischen Verhaltens sich gleichartig verhaltende Flächen *können* krystallographisch gleichartig, aber auch ungleichartig sein. Gewöhnlich sind sie gleichartig.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ungleichartige Flächen sich in irgend einer Weise physikalisch von einander unterscheiden, doch kennen wir bis jetzt nicht immer die Mittel, diesen Unterschied bestimmt nachzuweisen.

2) Physikalisch, nach wesentlichen Eigenschaften sich ungleichartig verhaltende Flächen *sind* krystallographisch *nicht* gleichartig und gleichbedeutend, auch wenn sie es gemäss ihrem mathematischen Charakter zu sein scheinen.

In dem Gesetz der Symetrie liegt die Nothwendigkeit, dass Axen, welche gleichartige Krystalltheile verbinden, bei eintretenden Veränderungen auf gleiche Weise verändert, d. h. verlängert oder verkürzt werden müssen. Betrachtet man das Gesetz in dieser Beziehung, so gewährt es eine weit klarere Einsicht und Erkenntniss der von der Natur gesetzten Schranken und Bedingungen, für die Uebergänge der Formen, als wir sie erhalten, wenn wir die äussern Erscheinungen von Abstumpfung Zuschärfung und Zuspitzung, womit Uebergänge angezeigt wurden, im Auge haben, obwohl das Resultat, zu welchem beide führen, kein verschiedenes sein kann. Wir erkennen damit schon theilweise den Unterschied einer krystallographischen und einer rein mathematischen Ableitung.

Es wird auf den ersten Blick klar, warum das reguläre Oktaëder von 3 gleichartigen Eckenaxen nicht in Combination

mit den monoaxen, quadratischen und rhombischen Pyramiden vorkommen kann. Für die Uebergänge zu den letztern müsste die Gleichartigkeit seiner Axen aufgehoben werden, was gegen das Gesetz ist. Durch Vergrösserung oder Verkleinerung der Axen am regulären Octaëder kann daher nur ein grösseres oder kleineres Octaëder entstehen, dessen stereometrischer Grundcharakter aber derselbe bleibt. Die Quadratpyramide kann nicht übergehen in eine Rhombenpyramide, weil dem Gesetze gemäss aus einem Quadrat kein Rhombus werden kann, und weil die zweierlei Eckenaxen der Quadratpyramide bei allen möglichen Veränderungen zweierlei bleiben müssen, und nicht dreierlei werden können, wie es der Charakter der Rhombenpyramiden verlangen würde. Da wir aber auch in der Natur durchgehends das Gesetz beobachten, dass, sowie gleichartige Axen nicht ungleichartig werden können, auch ungleichartige nicht gleichartig werden, so sehen wir leicht ein, warum aus einer Rhombenpyramide nicht eine Quadratpyramide sich gestaltet, warum in den Reihen der Rhomboeder kein Würfel erscheint.

Aus dem Gesetz der Symetrie erklärt sich, warum nur auf *eine* Art aus dem Hexaeder das Octaeder entstehen kann, nämlich durch gleichwinkliche Abstumpfung der Ecken; der mathematisch leicht ausführbare Uebergang, durch Abstumpfung von 8 Hexaederkanten, ist gegen das Gesetz in zweifacher Beziehung, und wird auch niemals in der Natur beobachtet. Es erklärt sich das Fehlen prismatischer Gestalten im thesseralen System, sowie das Fehlen einzelner Flächenpaare, welche in den übrigen Systemen vorkommen. Ueberall giebt dieses Gesetz den Maassstab, wonach wir beurtheilen können, welche Gestalten aus einer gegebenen deducirt werden dürfen, und wie sie deducirt werden müssen.

Gemäss dem Gesetze der Symetrie kann an gleichkantigen oder einkantigen Ecken, keine von den Kanten ausgehende Zuschärfung eintreten; sind die Flächen ungleichartig, so kann sie eintreten, und geht dann von diesen aus, sind aber auch die Flächen gleichartig, so kann sie überhaupt nicht vorkommen, oder erscheint durch das Zusammentreten zweier Zuschärfungen gleicher Art als Zuspitzung. Gemäss dem Gesetze der Symetrie muss die Abstumpfung, welche an Ecken

oder Kanten eintritt, welche von gleichartigen Flächen gebildet werden, eine gleichwinkliche oder gerade sein.

Indessen beobachten wir doch, dass der Fall einer Zuschärfung an den Ecken des Octaeders, von den Kanten aus, nicht selten Statt findet. Wir bemerken ihn sehr häufig an den Krystallen des Glanzkobalts. Wir sehen auch am hexaedrischen Eisenkies ungleichwinkliche Abstumpfung der Kanten des Hexaeders, obwohl sie von gleichartigen Flächen gebildet werden. Wir sehen am Boracit nur die Hälfte der Hexaederecken abgestumpft und doch sind alle vollkommen gleichartig. Untersucht man diese Ausnahmen näher, so findet man, dass sie nur Statt finden bei dem Auftreten *hemiedrischer Gestalten* (oder auch tetartoedrischer, welche aber nur selten vorkommen). So führt die oben angeführte Veränderung am Octaeder auf das Pentagondodecaeder, als der Hälfte des Tetrakishexaeders, welches bei völliger Symetrie der Veränderung entstehen würde; dieselbe Form entsteht bei der erwähnten Veränderung am Hexaeder des Eisenkieses, und beim Boracit erhält man aus den Abstumpfungsflächen das Tetraeder, als der Hälfte des Octaeders.

Wir haben also hierin einen Anhaltspunct zur Erkennung der Hemiedrie und das Symetriegesetz erleidet nur eine nur leicht zu deutende Modification, ohne an Gültigkeit zu verlieren.

Da nun die Entwickelung aller krystallographisch möglichen Gestalten (in genere) aus irgend einer gegebenen, dem Gesetze der Symetrie gemäss geschehen muss, dieses Gesetz also den Cyclus gewisser Formenreihen bestimmt und abschliesst, so lässt sich der Begriff von Krystallsystem sehr einfach so feststellen:

Krystallsystem ist der Inbegriff von Krystallformen, welche nach dem Gesetze der Symetrie in einander übergehen können.

Den Forderungen des Krystallsystems genügt der allgemeine (generelle) Charakter von Gestalten, in so fern er für sie oder beziehungsweise für andere derselbe ist. Das quadratische System vereinigt daher alle Quadratpyramiden, deren genereller Charakter derselbe ist, es vereinigt alle Dioctaeder, deren genereller Charakter ebenfalls, auch in Beziehung auf die Quadratpyramiden, derselbe ist. Alle Formen eines Krystallsystems

sind combinationsfähig, was ihren generellen Charakter betrifft. Fragt man aber, ob jede Species einer Gestalt sich mit allen übrigen Specien der einem System angehörigen Gestalten combiniren könne, so lehrt die Erfahrung, dass dieses nicht der Fall ist. Diese Combinationsfähigkeit wird durch das zweite bestehende Hauptgesetz der Krystallisation bestimmt, welches ich das *Gesetz der Axenveränderung* nennen will. Es lautet:

2) Bei eintretenden Veränderungen werden die Axen einer Gestalt immer nach rationalen, ganzen oder gebrochenen, in der Regel sehr einfachen Zahlen verlängert oder verkürzt.

Sonach sind die Gestalten eines Krystallsystems nur dann combinationsfähig, wenn ihre Axenverhältnisse dem angeführten Gesetze entsprechen. Dazu wird also die Kenntniss der Axenverhältnisse in specie vorausgesetzt. Es wäre möglich, dass alle beobachteten Quadratpyramiden oder Rhomboeder solche Dimensionen hätten, dass sie dem Gesetze entsprächen, die Natur zeigt aber das Gegentheil. Wir finden solche Gestalten, deren Axenwerthe gegenseitig in einem irrationalen Verhältnisse stehen. Diese kommen niemals mit einander vor, obwohl sie die Mittelpuncte sehr zahlreicher Combinationen sein können, wenn für jede derselben dem Gesetze entsprechende Formen vorhanden sind.

In dem Gesetze der Axenveränderung ist der Begriff von Krystallreihe begründet, und wir können feststellen:

Krystallreihe ist der Inbegriff von Formen eines und desselben Krystallsystems, welche nach dem Gesetz der Axenveränderung in einander übergehen können.

Die Combinationsfähigkeit der in specie bekannten Gestalten eines Krystallsystems bestimmt das Gesetz der Axenveränderung, die Combinationsfähigkeit der in genere bekannten Krystallformen überhaupt, das Gesetz der Symetrie.

Da in allen Gestalten des thesseralen Systems die drei Hauptbildungsrichtungen, durch drei rechtwinkliche Axen darstellbar gleich sind, so giebt es hier keine verschiedenen Krystallreihen, in dem Sinne, wie bei monoaxen Krystallen. Das Gesetz der Axenveränderung giebt hier zum Voraus die Kenntniss der *nicht vorkommenden* Gestalten und zwar absolut. In den übrigen Systemen erhalten wir durch das Gesetz diese

ıiss nur in so fern, als wir zwar das Nichtvorkommen
ser Combinationen, aber nicht das einzelner Gestalten dar-
ıtnehmen können. Im quadratischen System z. B. könnte
herweise jede Quadratpyramide vorkommen, wenn sie auch
len bekannten in irrationalen Axenverhältnissen stände;
ire dann nur der Anfangspunct oder das Glied einer ei-
neuen Krystallreihe, im thesseralen System aber kann
jedes Pentagondodecaeder vorkommen, weil nur ein sol-
möglich ist, welches die Anwendung des Gesetzes der
'eränderung auf die drei gleichwerthigen Hauptaxen ge-
. So hat man berechnen können, dass das reguläre Pen-
lodecaeder der Stereometrie, mit gleichseitigen Pentago-
ınter den Krystallen nicht vorkommen kann, und es ist
niemals in der Natur beobachtet worden.

łemäss den gegebenen Bestimmungen über Krystallsystem
wir nur vier Krystallsysteme, wie sie **Mohs** anfangs an-
ımen hat, wenn wir nämlich das klinorhombische und
ıomboidische System als die hemiedrische und tetartoe-
e Abtheilung des rhombischen betrachten wollen. Ob-
sich aber diese Systeme mathematisch als solche Abthei-
ı betrachten lassen, wie ich früher zu zeigen bemüht war,
ıd doch manche erhebliche Gründe vorhanden, welche der
ıme einer, mit der in andern Systemen übereinkommenden
:drie und Tetartoedrie entgegenstehen. Wir werden sie
zweckmässig, zur Zeit wenigstens, als besondere Sy-
anzusehen haben, und indem wir denselben die bestimm-
Gestalten des Hendyoeders, Disphenoeders und Diklinoe-
zum Grunde legen, so werden sie durch das Gesetz der
trie ebenso geschieden sein, als die andern Krystallsyste-
ıdem sich zwar aus ihnen denen des rhombischen Systems
matisch vollkommen gleichartige Gestalten entwickeln las-
welche aber krystallographisch nicht gleichbedeutend sind,
urch verschiedenen physikalischen Charakter ihrer Flächen
Abstammung kund geben.

Wenn wir so das klinorhombische und klinorhomboidische
m als selbstständige betrachten, so gestattet unser Begriff
Krystallsystem gleichwohl die Annahme rechtwinklicher
für dieselben. Die von **Naumann** und **Rose** gegebe-
Begriffe gestatten dagegen diese Annahme nicht, weil sie

sich nur auf die allgemeinen Axenverhältnisse gründen, und somit für ein rechtwinkliches Axensystem, das klinorhombische und klinorhomboidische System nicht selbstständig erscheinen könnte, sondern dem rhombischen untergeordnet wäre.

Man könnte einwenden, dass dem aufgestellten Begriffe gemäss die hemiedrischen Abtheilungen des thesseralen, quadratischen und rhomboedrischen Systems aus dem Grunde zu eigenen Systemen gemacht werden müssten, weil die sich complirenden Hälften ihrer Gestalten nicht als gleichbedeutend mit den ähnlichen holoedrischen Gestalten zu betrachten seien. Es scheint aber, dass man zwischen $\pm$ O oder $+ \frac{O}{2} - \frac{O}{2}$ und O wirklich keinen Unterschied zu machen habe, obwohl ich gern zugebe, dass ein in hemiedrischen Krystallreihen auftretendes Octaeder als $\pm$ O zweckmässig bezeichnet werde, um anzudeuten, dass es öfters halbflächig vorkomme. Wäre ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Gestalten, so könnte ein wirkliches Octaeder nicht in hemiedrischen Reihen vorkommen und sogar Spaltungsform sein, wie es beim Diamant, Borazit, Helvin u. a. der Fall ist. Indem ich hiermit dergleichen Krystallreihen gegen meine frühere Ansicht als hemiedrische annehme, finde ich einen Grund mehr, die klinorhombischen und klinorhomboidischen Formen als besondern Systemen angehörig zu betrachten. Gäbe es aber in der Natur Octaeder, aus zwei, dem physikalischen Charakter der Flächen gemäss verschiedenen Tetraedern zusammengesetzt, so würden wohl ganz andere Ansichten über den Zusammenhang der Krystallformen nothwendig, als sie gegenwärtig bestehen, denn dann würde der Fall eintreten, dass sich Formen combiniren, welche nicht gegenseitig ableitbar sind, oder es müsste aus einem Octaeder von krystallographisch zweierlei Flächen ein Octaeder von einerlei Flächen abgeleitet werden können, wozu mir keine Wege bekannt sind.

Dass man aber den physikalischen Charakter der Flächen, welchen ich bei diesen Erörterungen vorzüglich berücksichtigte, nicht als Nebensache ansehen dürfe, um ihre krystallographische Bedeutung zu erfassen, damit werden wohl alle Krystallographen einverstanden sein, und es wird keinem einfallen, an einem und demselben Krystalle, Spaltungsflächen mit solchen für identisch zu halten, welche keine Spaltung zeigen, wenn auch sonst ihre geometrische Lage und Form dieselbe wäre.

II.

Beschreibung des Bleigummis aus der Grube von Nussière bei Beaujeu (Rhône),

von

Dufrénoy.

(Annales des Mines Tome VIII. 1835. 3ème serie.)

Die Verbindung des Bleioxyds mit der Thonerde, welche wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem aus den Bäumen ausfliessenden Gummi, in der Mineralogie den Namen Bleigummi erhielt, fand sich bisher nur in der Grube von Huelgoat in der Bretagne. Im verflossenen Jahre jedoch entdeckte Herr Danhauser, auf einer mineralogischen Excursion, in den Gebirgen von Beaujolais, einen neuen Fundort dieser Substanz in der Bleigrube von Nussière bei Beaujeu. Das Bleigummi, auf einer quarzigen Gangart aufsitzend, kommt darauf in Verbindung mit phosphorsaurem Blei, kohlensaurem Blei, Schwefelblei, und molybdänsaurem Blei vor; diese interessante Entdeckung bestätigt die Zusammensetzung dieses thonsauren Bleioxyds, und bietet ausserdem Gelegenheit dar, die mineralogischen Charaktere dieser noch ziemlich wenig gekannten Substanz zu studiren.

Das Bleigummi von Nussière, ebenso wie das aus der Bretagne, kommt in zusammengehäuften Massen vor, die aus kleinen Warzen, von 2 bis 3 Millimeter Durchmesser gebildet werden; letztere sind in ihrer Textur etwas abweichend von einander, denn einige sind gelblichweiss, sehr glänzend von aussen, und haben einen Bruch, der zugleich splittrig und muschelförmig ist, und zeigen keine Spur von Krystallisation; andere dagegen sind schwach grünlich, aus concentrischen Schichten gebildet, und besitzen eine strahlige Textur, wie der Wawellit; unter dem Mikroskop betrachtet, scheinen diese Streifen aus kleinen länglichen Krystallen zu bestehen, deren Durchschnittsfläche rhomboïdal, wie die gewisser Arragonite sein würde.

Die Härte des Bleigummis ist zwischen der des kohlensauren und phosphorsauren Kalks, und sein spec. Gewicht bei einer Temperatur von 15°, 4,88.

Vor dem Löthrohre decrepitirt das Bleigummi; auf Kohle behandelt schwillt es auf und giebt ein weisses, schlackiges Email. Diese Substanz ist in starken Säuren löslich.

Da das Verhalten des Bleigummis von Nussière vor dem Löthrohre, mich auf Wasser schliessen liess, so begann ich die Analyse dieses Minerals damit, dass ich dieses suchte; zu diesem Zwecke that ich 0,772 Gr. des fein geriebenen Bleigummis in einen kleinen Apparat mit ganz trocknem Chlorcalcium, erhitzte ersteres mittelst einer Spirituslampe bis zum Rothglühen, und das Bleigummi erlitt dabei einen Gewichtsverlust von 0,1230 Gr., es musste folglich 0,649 der getrockneten Substanz in der Röhre zurückbleiben; allein ich fand nicht mehr als 0,6395 darin, und der unbedeutende Unterschied von 0,0095 Gr. rührt von einem Verlust beim Umfüllen her. Die so getrocknete Substanz löste ich nun in concentrirter reiner Salpetersäure auf; die Auflösung geschah vollständig, allein die Flüssigkeit war etwas getrübt durch eine gewisse Menge gelatinöser Kieselerde, welche darin suspendirt war. Ich dampfte die Flüssigkeit zur Trockne ab, behandelte den Rückstand wieder mit Säure, und erhielt so 0,016 Kieselerde. Da ich durch einen andern Versuch die Anwesenheit der Phosphorsäure gefunden hatte, so schlug ich das Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, verwandelte dann durch Auflösen in Salpetersäure das Schwefelblei in schwefelsaures Blei, und erhielt auf diese Weise 0,4505 schwefelsaures Blei, welches 0,3331 Bleioxyd entspricht. Zur Flüssigkeit setzte ich nun Schwefelwasserstoffammoniak, wobei ein weisser flockiger Niederschlag von Thonerde und phosphorsaurer Thonerde erfolgte; die Phosphorsäure schied ich durch die gewöhnlichen Mittel ab, und erhielt so 0,261 Gr. Thonerde.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure bediente ich mich des Berthier'schen Verfahrens, welches darin besteht, sie durch Zusatz einer genau gewogenen Menge metallischen Eisens als basisch phosphorsaures Eisen niederzuschlagen. Ich liess darauf die Flüssigkeit sieden, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, und digerirte sie mit 0,065 Gr. metallischen Eisens, welche 0,0937 Gr. Eisenoxyd entsprechen, endlich schlug ich das phosphorsaure Salz und das Eisen durch kohlensaures Natron nieder, wobei ich 0,1080 Eisenoxyd und phosphorsaures Salz erhielt; hieraus geht hervor, dass die Substanz 0,0144 Phosphorsäure enthielt.

Vereinigt man diese verschiedenen Zahlen, so findet man

as Bleigummi von Nussière folgendermaassen zusammengeetzt:

		In 100
Kieselerde . .	0,0160	0,0211
Thonerde . .	0,2610	0,3423
Bleioxyd . .	0,3311	0,4342
Phosphorsäure .	0,0144	0,0188
Wasser . .	0,1230	0,1613
Verlust . .	0,0170	0,0223
	0,7625	1,0000.

Da die Probe, wovon ich einen Theil der Analyse unterorfen habe, phosphorsaures Blei enthält, so ist es wahrscheinch, dass die Phosphorsäure, welche darin aufgefunden wur-, als phosphorsaures Blei mit dem Bleigummi gemengt hierin rkommt; in dieser Voraussetzung wird die Analyse folgenrmaassen aufzustellen sein:

		Sauerstoff
Kieselerde . .	0,0211	0,0156
Thonerde . .	0,3423	0,1598 — 6
Bleioxyd . .	0,3751	0,0269 — 1
Wasser . . .	0,1613	0,1435 — 6
Phosphorsaures Blei	0,0779	
Verlust . . .	0,0223	
	1,0000.	

Die in dem Bleioxyde, der Thonerde und dem Wasser entltene Menge Sauerstoff ist es beinahe in dem Verhältniss von zu 6, wie in dem Bleigummi aus der Bretagne. Die kleine lenge gelatinöse Kieselerde ersetzt vielleicht eine gewisse Mene Thonerde, deren Menge ziemlich gering ist. In diesem alle würde die Formel dafür sein: $\dot{P}b\,\overset{...}{Al}_2 + 6\,Aq$, welches enau auch die Formel für das Bleigummi aus der Bretagne ist.

III.

Beschreibung des Dréelits, eines neuen Minerals,

von

DUFRÉNOY.

(Annales des Mines Tome VIII. 1835. 3ème serie.)

Der Dréelit wurde vor kurzem auf den Halden der verssenen Bleigrube von Nussière, in der Umgegend von Beau-

jeu (Rhone) aufgefunden. Der Herr Marquis von Drée, zu dem man diese Substanz brachte, fand bei Untersuchung ihrer Krystalle und durch einige chemische Versuche, dass es ein neues Mineral war, und liess mir eine Probe davon zukommen, um sie zu analysiren.

Der Dréelit besteht aus kleinen, rhombischen Krystallen von weisser Farbe, Perlmutterglanz, die stets von gleicher Beschaffenheit sind. Von aussen ist er matt, zeigt aber einen ziemlich lebhaften Glanz beim Bruch, lässt sich in dreifacher, den Flächen des Rhomboeders paralleler Richtung spalten; diese Spaltbarkeit sieht man nur aus den Bruchlinien, die sich parallel mit den Flächen durchkreuzen. Hinsichtlich seiner äussern Charaktere hat dieses Mineral Aehnlichkeit mit dem Chabasit, und seine Grundform, welche mir ein abgestumpftes Rhomboeder, dessen stumpfer Winkel 93° bis 94° sein würde, zu sein scheint, nähert sich sehr der Gestalt dieser Substanz.

Das specifische Gewicht des Dréelit ist zwischen 3,2 und 3,4, und seine Härte etwas grösser als die des kohlensauren Kalks.

Vor dem Löthrohre schmilzt diese Substanz zu einem weissen, blasigen Glase, welches sich durch Zusatz von Salpeter blau färbt.

Mit Salzsäure digerirt, schäumt sie anfangs etwas auf, löst sich dann aber zum Theil, wenn man die Flüssigkeit eine Stunde lang sieden lässt.

Diese Substanz ist in kleinen Krystallen auf der Oberfläche und in den Höhlungen eines quarzigen Gesteins aufgewachsen, welches mit zersetzten Feldspaththeilchen gemengt ist, und Arkose zu sein scheint.

Ich machte zwei Analysen des Dréelits, die eine mit 0,520 Gr., die andere mit 0,265 Gr. Substanz; und schlug bei beiden den denselben Weg ein, nur bei ersterer untersuchte ich, ob diese Substanz Wasser enthielt, während ich bei der zweiten das fein geriebene Mineral sogleich mit concentrirter Salzsäure behandelte. Ich werde einige Details über die erste Analyse angeben.

Die 0,520 Gr. verloren in einer Glasröhre über der Spirituslampe geglüht 0,012. Einige Tröpfchen Wasser, welche sich im oberen Theile der Röhre condensirten, bewiesen,

ss dieser kleine Gewichtsverlust blos vom Wasser herhrte.

Ich behandelte darauf das Mineral mit concentrirter Salzure, und nach einstündigem Sieden schien die Substanz vollindig zersetzt zu sein, und der unlösliche Rückstand setzte h mit grosser Leichtigkeit zu Boden; ich goss nun die Flüsgkeit von dem Rückstande ab und dampfte sie ein: in dem asse als die Flüssigkeit sich verringerte, bemerkte ich, dass h an ihrer Oberfläche kleine glänzende Blättchen bildeten, e sich ziemlich vermehrt hatten, als die Flüssigkeit vollständ abgedampft war. Unter der Lupe betrachtet, hatten diese ättchen die Form von Gips, woraus ich schloss, dass die bstanz schwefelsauren Kalk enthielt. Ich setzte nun Wasser azu, und erhielt so Kieselerde und eine neue Flüssigkeit, in r ich folgende Körper fand:

0,126 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend
0,0423 Schwefelsäure
0,0125 Thonerde
0,1105 kohlensauren Kalk, welcher
0,0623 Kalk enthält.

Den ersten Rückstand, welcher gelatinöse Kieselerde enthalten konnte, liess ich mit kaustischem Kali sieden, und erielt dadurch wirklich eine gewisse Menge Kieselerde, die mit er früher erhaltenen vereinigt, für sämmtliche Kieselerde 0,0505 betrug.

Da aus einigen Versuchen hervorgegangen war, dass der Dréelit eine merkliche Menge schwefelsauren Baryt enthielt, so behandelte ich den Rückstand mit reinem kohlensaurem Kali, nd verwandelte so den schwefelsauren Baryt in kohlensauren, ährend sich andrerseits schwefelsaures Kali bildete. Da die urch das schwefelsaure Kali gebildete Menge schwefelsaurer aryt, und die aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Menge erklich von einander verschieden waren, so glaubte ich, der hwefelsaure Baryt wäre mit einer andern Substanz vermengt ewesen.

Allein bei der zweiten Analyse fand ich, dass dieser Unrschied davon herrührte, dass das kaustische Kali, welches h zur Auflösung der Kieselerde angewendet hatte, eine kleine Menge kohlensaures Kali enthielt, welches eine gewisse Menge

des schwefelsauren Baryts zersetzt hatte, und den Rückstand bildete. Bei dieser letztern Verfahrungsweise erhielt ich 0,3210 schwefelsauren Baryt.

Ich bemerkte oben, dass ich bei der zweiten Analyse den fein geriebenen Dréelit sogleich auflöste, ohne ihn vorher geglüht zu haben; diess that ich ohne zu erwärmen, und in Folge dessen konnte ich ein leichtes Aufbrausen bemerken, das von sich entbindender Kohlensäure herrührte. Die Substanz enthält also ein wenig kohlensauren Kalk und vielleicht auch ein wenig kohlensauren Baryt; es würde interessant gewesen sein, diese zwei kohlensauren Salze von einander zu trennen zu suchen; allein ich hatte nichts mehr von der Substanz, um diesen Versuch zu machen. In Folgendem sind die Resultate der beiden Analysen zusammengestellt:

	Erste Analyse mit 0,520 Gr.	Zweite Analyse mit 0,265	Resultat in 100 nach der ersten Analyse
Kieselerde . .	0,0505	0,0410 (Kieselerde und Thonerde)	9,712
Thonerde . .	0,0125		2,404
Kalkerde . .	0,0623	0,0320	11,980
Schwefelsäure .	0,0434	0,0208	8,346
Schwefelsaur. Baryt	0,3210	0,1705	61,731
Wasser . .	0,0120	—	2,308
Verlust u. Kohlens.	0,0183	0,0007	3,519
	0,5200	0,2650	100,000.

Die Resultate dieser beiden Analysen stimmen, mit Ausnahme der Kieselerde, deren Menge in der zweiten etwas grösser ist, ziemlich genau überein; es ist wahrscheinlich, dass dieser Unterschied von nicht lange genug fortgesetztem Aussüssen herrührt. Das Aufbrausen, welches bei der zweiten Analyse geschah, und die in der salzsauren Flüssigkeit anwesende Schwefelsäure, lassen darauf schliessen, dass die Substanz zugleich kohlensauren und schwefelsauren Kalk enthält. Nimmt man an, dass der ganze Verlust bei der Analyse auf Rechnung der Kohlensäure kommt, und vereinigt den schwefelsauren und kohlensauren Kalk, so fällt die Analyse folgendermaassen aus:

		Sauerstoff		
Schwefelsaurer Baryt .	61,731	4,28	—	2
- Kalk .	14,274	1,66	—	} 1
Ueberschüssiger Kalk .	1,521	0,43	—	
Kohlensaurer Kalk .	8,050	1,27		
Kieselerde . . .	9,712			
Thonerde . . .	2,404			
Wasser . . .	2,308			

Die Krystalle des Dréelits sitzen auf einer Arkose auf, welche zahlreiche Partikelchen einer weissen, dem Halloysit analogen Substanz enthält, und die innige Mischung mit diesem Silikate lässt mich vermuthen, dass, ungeachtet aller Sorgfalt, die ich auf die Auswahl der Krystalle verwendete, noch einige fremdartige Theile auf ihrer Oberfläche anhafteten; in diesem Falle wäre die Kieselerde, Thonerde und Wasser Bestandtheile, die dem analysirten Minerale nicht angehörten. Ich mache ausserdem darauf aufmerksam, dass nach der Zusammenrechnung des schwefelsauren und kohlensauren Kalks noch eine gewisse Menge Kalk überschüssig bleibt. Man kann vermuthen, dass dieser Kalk entweder dem eingesprengten Silikat angehört, oder von einer gewissen Menge schwefelsauren Kalks herrührt, der durch den kohlensauren Baryt, dessen Anwesenheit ich jedoch nur vermuthen kann, zersetzt worden ist. Diese letztere Annahme scheint mir die wahrscheinlichste, und der Dréelit würde demnach zu gleicher Zeit ein kohlensaures und ein schwefelsaures Baryt- und Kalksalz enthalten. Man würde ihn als eine Art von Baryto-Calcit mit zwei Säuren betrachten können, wenn die Menge des Sauerstoffs vom Baryt in dem Verhältnisse von 1:1 wäre, was nicht ganz genau der Fall ist.

Die grosse Menge des schwefelsauren Baryts, und die Ungewissheit der atomistischen Zusammensetzung dieser Substanz würden vielleicht vermuthen lassen können, dass dieselbe als eine besondere Varietät des schwefelsauren Baryts betrachtet werden müsse; allein diese Vermuthung ist unzulässig, und es ist gewiss, dass der Dréelit als ein eigenthümliches Mineral angesehen werden muss, da die Krystallformen dieser beiden Substanzen unvereinbar sind. Denn das Krystallsystem des schwefelsauren Baryts ist ein Octaeder mit rechtwinkliger Grundfläche, das einem geraden Rhomboidalprisma mit einem Winkel von 101° 42′ entspricht, und alle secundären Krystalle des

schwefelsauren Baryts zeigen deutlich die Perpendicularität der Basis auf den verticalen Seitenflächen des Prismas. An dem Dréelit sind gewiss keine rechten Winkel, und wenn man in der Folge Krystalle mit Modificationen fände, aus denen hervorginge, dass die Gestalt dieses Minerals kein Rhomboeder ist, wie ich es angegeben habe, so würde sie alsdann gewiss ein schiefes rhombisches Prisma sein.

IV.

Ueber die chemische Constitution fossiler Schuppen, als erläuterndes Kennzeichen der Natur der Thiere, von denen sie herkommen,

von

ARTHUR CONNEL.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. third series No. 41. Nov. 1835. S. 396.)

Die Schwierigkeit aus den blossen äussern Charakteren zu entscheiden, ob eine fossile Schuppe einem Fische oder einem Thiere von der Gattung der Saurier angehört habe, und das geologische Interesse, das dieses Problem oft hat, machen es wünschenswerth zu wissen, ob man im Stande sei, es auf chemischem Wege zu lösen.

Herr Hatchett hat sich darüber in Gewissheit gesetzt, dass die Schuppen frischer Reptilien vornehmlich aus einer hornigen Substanz bestehen, während die der Fische eine beträchtliche Menge phosphorsauren Kalk enthalten, und die natürliche Beschaffenheit der Knochen haben. Chevreul bestätigte diese Beobachtungen in Betreff der Fischschuppen, und der Verfasser fand, dass die Schuppen kleiner frischer Krokodille wenig mehr als ein Procent unverbrennliche erdige Substanz enthalten, obgleich in den kielförmigen Rückenschuppen sich dieselbe ungefähr auf 3 Procent belief. Wenn Fischschuppen in den Zustand von Fossilien übergegangen sind, so können wir daher erwarten, dass die Knochenerde übrig geblieben ist und dass die zerstörbare thierische Substanz entweder verschwunden ist, ohne dass irgend etwas an ihre Stelle trat, oder dass an ihre Stelle ganz oder zum Theil kieselartige oder kalkartige Sub-

nz getreten ist, während andrerseits, wenn die Schuppe eis Sauriers versteinert ist, dieselbe fast gänzlich aus irgend ner ihre Stelle vertretenden Substanz, dergleichen kieselarge oder kalkartige ist, bestehen sollte, welche die Stelle der rschwundenen thierischen Substanz ersetzt, und aus nur weger oder gar keiner Knochenerde.

Der Verfasser hat die von den drei folgenden Orten erltenen fossilen Schuppen analysirt, und seiner Meinung nach weist das Resultat der Analyse, dass alle Fischen angehört aben.

	Burdie-House	Craighall Coal	Tilgate
hosphorsaurer Kalk . .	50,94	55,75	60,18
ohlensaurer Kalk . .	11,91	15,86	27,94
ieselerdige Substanz . .	36,58	16,17	3,42
ali und Natron . . .	0,47	1,06	1,43
honerde	—	2,82	0,82
tuminöse Substanz u. Wasser*)	0,12	6,46	6,71
hosphorsaure Magnesia .	Eine Spur		
hierische Substanz . .	Eine Spur		

Es scheint als sei bei der ersten derselben die thierische ubstanz durch kieselartige ersetzt worden; bei den zwei anern aber zum Theil durch kieselartige Substanz und zum Theil urch kohlensauren Kalk.

Der Verfasser hatte keine Gelegenheit, eine solche fossile chuppe von einem Saurier zu untersuchen, über die in Abicht auf ihren Ursprung kein Zweifel erhoben werden konnte.

*) Die Schuppen von Tilgate enthielten statt bituminöser Subtanz Kohlenstoff und Schwefel.

Bleiweiss.

I.

Ueber die Zusammensetzung des auf verschiedene[n] Wegen dargestellten Bleiweisses und über seine Deckkraft,

von

GUSTAV BISCHOF.

Herr Professor Pfaff *) berichtet: „dass das beste käu[f]liche englische Bleiweiss, in Salzsäure aufgelöst und durc[h] Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, *gerade* noch einmal [s]o viel Schwefelblei gab, als *eine gleiche Menge* von dem au[s] dem Bleizucker, durch einfach kohlensaures Kali niedergeschla[-] genen kohlensauren Blei, das gleichfalls in Salzsäure aufgelö[st] worden war. Ersteres enthielt also in der gleichen Menge no[ch] einmal so viel Bleioxyd als letzteres, und wenn daher dieses a[ls] neutrales kohlensaures Bleioxyd aus 1 M. G. Oxyd und 1 M. G. Kohlensäure zu betrachten ist, so ist jenes als basisches au[s] 2 M. G. Bleioxyd und 1 M. G. Kohlensäure anzusehen. Wei[l] ersteres (das durch kohlensaures Kali niedergeschlagene) in 10[0] Th. aus 83,5 Bleioxyd und 16,5 Kohlensäure besteht, so i[st] letzteres (das englische) aus 91 Bleioxyd und 9 Kohlensäu[re] zusammengesetzt."

Diese angebliche Verschiedenheit in der Zusammensetzu[ng] des auf verschiedenen Wegen erhaltenen Bleiweisses wurde i[n] der technologischen Encyklopädie, herausgegeben von Prechtl Stuttgart 1830, B. II. S. 333. für völlig erwiesen angesehe[n], indem es daselbst heisst: „das *neutrale* kohlensaure Bleioxy[d] entsteht als Niederschlag, wenn ein aufgelöstes Bleisalz mit ei[-]

*) Schweigger's und Schweigger-Seidel's Journal LIII S. 119.

nem kohlensauren Alkali vermischt, oder Kohlensäuregas in eine Auflösung des neutralen oder basischen essigsauren Bleioxydes geleitet wird. Das gewöhnliche, durch die Einwirkung von Essigdämpfen auf Blei gebildete Bleiweiss ist *basisches* kohlensaures Bleioxyd, welches auf die nämliche Menge Kohlensäure doppelt so viel Bleioxyd, also in 100 Th. 91 Bleioxyd und Kohlensäure enthält." S. 455 (a. a. O.) wird sogar der von n Praktiker dem auf jene Weise dargestellten Bleiweiss gechte Vorwurf, dass es in der Anwendung weniger deckend , als das nach der älteren Methode (durch Einwirkung von igdämpfen) erzeugte Bleiweiss, aus der von Pfaff angeenen Verschiedenheit in der Mischung zu erklären gesucht. heisst daselbst weiter: „Hieraus erklärt sich der mehr erdidichte und deckende Zustand des gewöhnlichen Bleiweisses dem neutralen kohlensauren Bleioxyd, das als eine Art von rogat des ersteren anzusehen ist. Dieser Artikel wird sich r 1) mit der Darstellung des echten Bleiweisses oder baien kohlensauren Bleioxydes, 2) mit jener des neutralen ensauren Bleioxyds befassen u. s. w."

Ich nahm Veranlassung, durch eigene Untersuchung veredener im Handel vorkommender Bleiweisssorten auszumit-, ob dieser angebliche Unterschied in der Zusammensetzung auf verschiedenen Wegen dargestellten kohlensauren Bleils wirklich gegründet ist, oder nicht. Obgleich durch den richtsverlust, welchen das Bleiweiss in der Glühehitze ert, auf die einfachste Weise die Menge der Kohlensäure bemt werden kann: so zog ich es doch vor, diese Bestimmung nassem Wege zu machen, weil auf diese Art eine allenige Beimengung von Schwerspath u. s. w. gefunden wermusste. Ich löste nämlich das Bleiweiss unter mitwirder Wärme in Essigsäure auf, fällte das Bleioxyd durch wefelsäure, wusch den Niederschlag sorgfältig aus und wog Da das schwefelsaure Bleioxyd im Wasser und in vernter Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, so musste auf diese ise das Bleioxyd etwas zu gering bestimmt werden. Der urch herbeigeführte Fehler hat aber für den Zweck mei-Untersuchungen keinen Einfluss, da nach dem Abrauchen von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit bis Trockne, eine nur ganz geringe Menge schwefelsaures

Bleioxyd übrig bleibt. Die Bleiweissorten nahm ich, wie sie im Handel vorkommen. Geringe Differenzen in den Resultaten mögen daher wohl auch von dem ungleichen Grade der Austrocknung *), so wie von einem ungleichen Gehalte an essigsaurem Bleioxyd **) herrühren. Aller dieser Ursachen wegen konnten keine scharfen Resultate erwartet werden; jedoch werden sie geeignet sein, jene Annahme von einer so bedeutenden Verschiedenheit in dem Mischungsverhältniss vollkommen zu widerlegen.

1) 100 Gran sogenanntes Kremserweiss aus der Herbert'schen Fabrik in Klagenfurt lieferten 114,82 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, worin 84,46 Gr. Bleioxyd enthalten sind.

2) 100 Gr. sogenanntes feines venetianisches Weiss aus derselben Fabrik lieferten 113,6 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, worin 83,57 Gr. Bleioxyd.

3) 100 Gr. sogenanntes venetianisches Bleiweiss aus derselben Fabrik liessen nach der Auflösung in Essigsäure 26,81 Gr. Rückstand, welcher sich wie Schwerspath verhielt. Die Auflösung gab 113,13 p. C. schwefelsaures Bleioxyd, worin 83,2[illegible] Gr. Bleioxyd.

4) 100 Gr. gewöhnliches Bleiweiss aus dieser Fabrik enthielten 35,77 Gr. Schwerspath, und die Auflösung gab 113 p. C. schwefelsaures Bleioxyd, worin 83,13 Bleioxyd.

5) 100 Gr. sogenanntes Kremserweiss aus einer benachbarten Fabrik, welche nach dem älteren Verfahren, durch Essigdämpfe im Mistbad arbeitet, gaben 113,68 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, worin 83,63 Bleioxyd.

*) Es ist selbst möglich, dass durch Austrocknen in einer etwas zu starken Hitze etwas Kohlensäure verflüchtigt wird; denn unter Mitwirkung der Wasserdämpfe beginnt diese Verflüchtigung schon bei mässiger Hitze. Solches Bleiweiss, welches etwas Kohlensäure verloren hat, giebt mit Oel einen gelblichen Anstrich, der aber an der Luft, wie es scheint, durch Aufnahme von Kohlensäure, weiss wird, und daher wohl zu unterscheiden ist von dem gelben Anstrich, welchen eisenhaltiges Bleiweiss hervorbringt, der, wie bekannt ist, an der Luft immer gelber wird.

**) Selbst das durch Essigdämpfe bereitete Bleiweiss hält, wenn es nicht vollkommen ausgewaschen worden ist, etwas essigsaures Bleioxyd; denn es ist bekannt, dass sich hierbei neben dem kohlensauren Bleioxyde stets essigsaures bildet. Es kann 0,5 p. C. und noch mehr in dem käuflichen Bleiweiss betragen.

6) 100 Gr. sogenanntes feines Bleiweiss aus derselben Fabrik, welche 30,74 Gr. Schwerspath erhielten, gaben 113,39 p. C. schwefelsaures Bleioxyd, worin 83,41 Bleioxyd.

7) Sogenanntes feines ordinäres Bleiweiss aus derselben Fabrik enthielt ausser 50 p. C. Schwerspath noch 3 p. C. kohlensauren Kalk; die 47 p. C. kohlensaures Bleioxyd waren aber eben so zusammengesetzt, wie in den vorhergehenden Proben.

Bei dem von mir eingeschlagenen Wege kann begreiflicher Weise die Gegenwart des Kalks entgehen, wenn die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit nicht auf schwefelsauren Kalk geprüft wird. Fehlerhaft wird das Resultat, wenn aus dem schwefelsauren Bleioxyd nicht aller schwefelsaure Kalk ausgewaschen wird, was leicht unbeachtet bleiben kann, wenn die Aufmerksamkeit nicht darauf gerichtet ist. Bei mehreren der untersuchten Proben, wo ich die Gegenwart des kohlensauren Kalks vermuthen konnte, präcipitirte ich das Blei durch Schwefelwasserstoff, und prüfte die abfiltrirte Flüssigkeit auf Kalk. Ich fand indess diese Erde nur in der Sorte 7).

8) 100 Gr. Bleiweiss aus einer englischen Fabrik lieferte 114,705 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, worin 84,38 Bleioxyd.

9) 100 Gr. Bleiweiss aus einer benachbarten Fabrik, welche es durch Präcipitation mit Kohlensäuregas darstellt, gaben 114,37 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, worin 84,13 Bleioxyd.

10) 100 Gr. von demselben Bleiweiss wurden in Essigsäure aufgelöst, und durch einfach kohlensaures Natron niedergeschlagen. Nachdem der Niederschlag über Nacht auf dem warmen Stubenofen gestanden, wurde er sorgfältig ausgewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet. Er gab 101,83 Gr. kohlensaures Bleioxyd, dessen Gewicht sich aber durch stärkeres Austrocknen noch etwas verminderte.

11) 100 Gr. von demselben Bleiweiss, aus der essigsauren Auflösung durch einfach kohlensaures Kali niedergeschlagen, gaben 101,22 Gr. kohlensaures Bleioxyd, welches ohne Zweifel ebenfalls noch etwas Feuchtigkeit zurückhielt.

Vergebens habe ich mich also bemüht, im Handel eine Bleiweisssorte zu finden, welche, wie Pfaff in dem englischen gefunden hat, 91 p. C. Bleioxyd enthielt. Das durch Essigdämpfe und künstliche Wärme dargestellte Bleiweiss in der Herbert'schen Fabrik (1 — 4), und das durch Essigdämpfe

im Mistbade dargestellte (5 — 7) zeigte sich ebenso zusammengesetzt, wie das durch Kohlensäure oder durch kohlensaure Alkalien präcipitirte (9 — 11), und eben so war auch das aus einer englischen Fabrik, deren Fabricationsmethode ich nicht kenne, zusammengesetzt; durchschnittlich hielten sie nämlich alle nur 83,5 p. C. Kaum ist daher zu denken, dass es noch ein unbekanntes Verfahren geben sollte, wodurch ein Bleiweiss von 91 p. C. Bleioxydgehalt dargestellt werden könnte, und eben deshalb kann ich mir die Differenz bei Pfaff's Analysen nicht erklären. Sollte vielleicht, da das von ihm untersuchte englische Bleiweiss einen sehr ansehnlichen Theil von schwefelsaurem Bleioxyd enthielt, die angewandte Salzsäure von letzterem aufgelöst haben, welches nicht in Rechnung gebracht worden ist? Schwefelsaures Bleioxyd löset sich zwar in Salzsäure weniger, als in Salpetersäure, aber doch immer so viel, dass möglicher Weise jene Differenz davon herrühren könnte.

Was indess die Unterscheidung in der technologischen Encyklopädie zwischen neutralem und basischem kohlensaurem Bleioxyd betrifft, so ermangelt ihr jeder Grund, und die ungleiche Deckkraft, welche das durch verschiedene Methoden dargestellte Bleiweiss haben soll, muss in anderen Verhältnissen, als in der Zusammensetzung, gesucht werden. Dass hinsichtlich der Deckkraft Vorurtheile herrschen, wie diess bei so vielen Fabricaten der Fall ist, die nach einer von der früheren abweichenden Methode dargestellt werden, oder in einer von der früheren abweichenden Form im Handel vorkommen, ist nicht zu leugnen. Ich habe geübten Anstreichern verschiedene Bleiweissproben vorgelegt, die theils aus metallischem Blei durch Essigdämpfe, theils durch Präcipitation mittelst Kohlensäure dargestellt worden waren. Bald räumten sie diesen, bald jenen Proben eine grössere Deckkraft ein, bald legten sie ihnen in dieser Beziehung einen gleichen Werth bei. Leicht kann auch der Praktiker durch den verschiedenen Grad der Härte getäuscht werden. Es giebt bekanntlich Bleiweisssorten, welche, wie namentlich das sogenannte Kremserweiss, so hart sind, dass sie kaum durch den Fingernagel geritzt, und nur mühsam mit dem Läufer auf dem Reibestein zerdrückt werden können. Dagegen giebt es andere, welche so weich sind, dass sie zwischen den Fingern mit Leichtigkeit zerdrückt werden können. Zwischen diesen

beiden Extremen giebt es unendliche Abstufungen. Es gehört nicht hierher zu untersuchen, worin dieser so sehr ungleiche Grad der Härte liegt; nur so viel muss bemerkt werden, dass dasselbe kohlensaure Bleioxyd durch Beobachtung gewisser Kunstgriffe hartes oder weiches Bleiweiss geben könne; dass also auch diese Verschiedenheit nicht in einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung gegründet sein kann. Wenn aber der Anstreicher ein hartes Bleiweiss mit Oel abreibt, so wird er eine längere Zeit und eine grössere Kraftanstrengung anwenden müssen, um eine feine Farbe darzustellen, als wenn ihm weiches Bleiweiss dargeboten wird. Versäumt er bei jenen ein anhaltentes Abreiben, so wird die Farbe mehr oder weniger körnig bleiben, und eine geringere Deckkraft haben; denn es ist klar, dass eine gewisse Fläche um so mehr durch ein Pigment gedeckt werden wird, je feiner zertheilt, und je inniger mit dem Oel gemengt es ist.

Ich bin jedoch weit entfernt behaupten zu wollen, dass nicht selbst bei durchaus gleicher chemischer Zusammensetzung des Bleiweisses eine Verschiedenheit in der Deckkraft Statt finden sollte. Es lassen sich gar wohl verschiedene isomerische Modificationen in dieser Hinsicht denken. Nur möchte es sehr schwierig sein, diess im Kleinen auszumitteln. Wenn aber der Anstreicher grössere Flächen von mehreren hundert oder tausend Quadratfussen anstreicht, wozu er nach früheren Erfahrungen eine gewisse Quantität von irgend einer Sorte Bleiweiss verbrauchte, so wird er allerdings einen Unterschied in dem Verbrauche einer anderen Sorte Bleiweiss, die eine grössere oder geringere Deckkraft hat, finden.

Es liegt sehr nahe, die ungleiche Deckkraft des Bleiweisses in einer mehr oder weniger krystallinischen Bildung desselben zu suchen. Da die Natur das kohlensaure Bleioxyd im vollkommen krystallinischen und durchscheinenden bis durchsichtigen Zustande im Weissbleierz liefert: so ist wohl denkbar, dass je nach der Art der Bildung eine Stufenfolge von vollkommener Durchsichtigkeit bis zu gänzlicher Undurchsichtigkeit Statt finden möge. Mit Zunahme der Durchsichtigkeit oder des krystallinischen Gefüges wird aber die Deckkraft abnehmen. Die Erfahrung bestätigt auch dieses. Reibt man einen ganz durchsichtigen Krystall von Weissbleierz, und ebenso gleich-

viel gutes künstliches Bleiweiss mit Oel ab, und bestreicht damit gleiche Flächen, etwa auf Holz, so findet man einen sehr bedeutenden Unterschied in der Deckkraft. Die Deckkraft des natürlichen Bleiweisses zeigt sich nicht viel grösser, als die des mit Oel abgeriebenen Schwerspaths. Je mehr also die Art der Production des künstlichen Bleiweisses eine krystallinische Bildung, oder wenigstens eine Annäherung zu ihr vermuthen lässt, desto weniger ist von einem so gebildeten Bleiweiss Deckkraft zu erwarten. Nun ist aber um so mehr auf eine krystallinische Bildung zu schliessen, je langsamer die Erzeugung des Bleiweisses erfolgt. Diesemnach wäre also gerade von dem aus metallischem Blei durch Essigdämpfe erzeugten Bleiweiss, da dieser Process sehr langsam von Statten geht, am allerersten eine Hinneigung zur krystallinischen Bildung zu erwarten; während im Gegentheil die Darstellung des Bleiweisses durch Präcipitation, sei es durch Kohlensäure oder durch kohlensaure Alkalien, da sie ausserordentlich schnell erfolgt, zu einer krystallinischen Bildung am wenigsten Gelegenheit darzubieten scheint. Ich glaube auch die Erfahrung gemacht zu haben, dass das auf diese Weise dargestellte Bleiweiss um so mehr Deckkraft besitze, je schneller die Bildung erfolgt; dass also das durch ganz reine Kohlensäure präcipitirte Bleiweiss diese Eigenschaft in einem höheren Grade habe, als das, welches durch eine unreine Kohlensäure niedergeschlagen worden ist. Wenn man daher dem so dargestellten Bleiweiss mit Grund den Vorwurf machen kann, dass es weniger Deckkraft besitze, als das nach dem älteren Verfahren bereitete, so kann sich dieses wohl nur auf dasjenige beziehen, welches durch Präcipitation mittelst des durch Verbrennung von Kohlen erhaltenen Gases, das wohl selbst im günstigsten Falle kaum 10 p. C. Kohlensäure enthalten möchte, erhalten worden ist*).

Das specifische Gewicht kann mit der Deckkraft nicht in Beziehung stehen, da, wie ich schon bemerkt habe, durch gewisse Kunstgriffe dasselbe Bleiweiss in dichterer oder minder dichter Form dargestellt werden kann. Ich habe übrigens das specifische Gewicht von sieben im Handel vorkommenden Sor-

*) Vergl. Schweiger-Seidel's Journal, Bd. LVI. S. 189 und 190.

ten bestimmt, und es bei dem härtesten, also bei dem sogenannten Kremserweiss stets am grössten gefunden. Ich fand es zwischen 5,55 und 6,413. Das specifische Gewicht des Weiss-Bleierzes fällt zwischen 6,0 und 6,6.

So gewiss es ist, dass die mehr oder weniger krystallinische Beschaffenheit eines Pigments überhaupt Einfluss auf seine Deckkraft habe, so scheint doch noch ein anderer Umstand berücksichtigt werden zu müssen.

Es ist bekannt, dass mehrere feste Substanzen, die entweder ganz undurchsichtig, oder doch nur unvollkommen durchsichtig sind, einen höheren Grad von Durchsichtigkeit erlangen, wenn sie Wasser oder andere Flüssigkeiten in sich aufnehmen. Brewster hat gezeigt, wie man die undurchsichtigsten Stücke von Glas, Edelsteinen u. s. w. durch Eintauchen in eine Materie von gleicher Brechungskraft durchsichtig machen könne. Aus dieser Methode hat er manche praktische Vortheile abgeleitet. So kann z. B. der Juwelier der Unsicherheit, ob ein von aussen gut aussehender Edelstein nicht vielleicht inwendig rissig ist, ganz ausweichen; denn er braucht ihn nur in Sassafras-Oel oder in ein ähnliches zu tauchen, so erkennt er in dem alsdann fast ganz durchsichtig gewordenen Steine alle Risse u. s. w. *). Das undurchsichtige Papier erlangt bekanntlich einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit, wenn man es in Oel tränkt. Der Hydrophan erlangt durch Aufnahme von Wasser oder anderen Flüssigkeiten einen höheren Grad von Durchsichtigkeit. Digerirt man ihn in geschmolzenem Wachse, so ist seine Durchsichtigkeit so lange er heiss ist, schöner, als wenn er blos Wasser in sich aufgenommen hat. Diess rührt ohne Zweifel davon her, dass das Wachs die Lichtstrahlen mehr bricht, als das Wasser, und also in dieser Hinsicht der Materie des Hydrophans näher steht als das Wasser **).

Wenden wir diese Thatsachen auf die Deckkraft der Pigmente an, so finden wir eine sehr nahe Beziehung zwischen ihnen und dieser Eigenschaft. Bestreut man eine Fläche, etwa Holz, mit einem feinen Pulver einer undurchsichtigen Substanz, so dünn als nur immer möglich, so wird diese Fläche so ganz bedeckt, dass auch nichts von ihr durchscheint.

*) Gehler's physikal. Wörterbuch. N. A. B. I. S. 1145.

**) De Saussure d. J. in Gren's Journ. B. VII. S. 143.

Wenn aber dasselbe Pulver mit irgend einer Flüssigkeit zu einer Farbe abgerieben, und damit dieselbe Fläche angestrichen wird, so wird sie in den meisten Fällen noch mehr oder weniger durchscheinen. Die Deckkraft dieses Pulvers ist also im trocknen Zustande grösser, als in seiner Vermengung mit der Flüssigkeit. Der Grund hiervon ist gewiss derselbe, wie in den vorhin angeführten Fällen: das Pulver erlangt nämlich durch seine Vermengung mit der Flüssigkeit einen höheren Grad von Durchsichtigkeit. Ist die Flüssigkeit von der Art, dass sie sich nach dem Anstrich vollkommen verflüchtigt, so zeigt sich die Fläche wieder ganz bedeckt, indem der trockne Ueberzug des Pulvers zurück bleibt. Wenn z. B. der Anstreicher die Wände eines Zimmers mit Kalkmilch bestreicht, so scheinen sie während des Anstrichs fast ganz durch, und es hat beinahe dasselbe Ansehen, als wenn er die Wände mit blossem Wasser überzöge. Trocknet aber der Anstrich, so scheinen die Wände nicht mehr durch. Dasselbe findet Statt, wenn Holz mit Kreide in Leimwasser bestrichen wird. Die auf diese Weise aufgetragene Kreide hat bekanntlich eine sehr grosse Deckkraft. Anders verhält sich's, wenn Pigmente mit Flüssigkeiten abgerieben werden, die sich beim Trocknen nicht verflüchtigen. Wird ein Pigment mit einem trocknenden Oele abgerieben, und damit eine Fläche bestrichen: so verflüchtigt sich das Oel nicht, sondern es trocknet zu einer durchsichtigen und gelblichen Substanz ein. Es bleibt daher ein Ueberzug zurück, der aus dem Pigment, gemengt mit einem durchsichtigen festen Körper, besteht, und dieser kann, wenn er dieselbe Brechungskraft, wie das Pigment besitzt, dessen Undurchsichtigkeit mehr oder weniger vermindern, gerade so, wie es das Oel in dem damit getränktem Papier thut. So scheint es sich also zu erklären, wie Kreide, Schwerspath, Gips und andere ähnliche weisse Pigmente als Wasserfarben aufgetragen sehr gut decken, während sie als Oelfarben eine sehr schlechte Deckkraft besitzen.

Es ist klar, dass andere Flüssigkeiten, welche sich, wie das Wasser, vollständig verflüchtigen, eben so gut zum Anstriche jener Pigmente dienen können. Man kann also diese Pigmente eben so gut mit Alkohol oder ätherischen Oelen abreiben, und der Anstrich ist nach dem Trocknen eben so deckend wie beim Wasser.

Unter allen weissen Pigmenten giebt es keines, welches als Oelfarbe eine so grosse Deckkraft besässe, wie das kohlensaure Bleioxyd. Es deckt sogleich beim Anstrich, wie nach dem Trocknen, ohne dass dadurch die Deckkraft, wie bei jenen Wasserfarben, zuzunehmen scheint. Das kohlensaure Bleioxyd muss also, abgesehen von seiner, durch eine grössere oder geringere krystallinische Beschaffenheit herbeigeführten geringeren oder grösseren Deckkraft, unter allen weissen Pigmenten durch die fetten Oele am wenigsten von seiner Undurchsichtigkeit verlieren. Zwischen der Brechungskraft des kohlensauren Bleioxyds, und der des Leinöls, womit es in der Regel abgerieben wird, müsste also eine grosse Differenz Statt finden. Dass überhaupt die Bleisalze eine grosse Brechungskraft besitzen, zeigt das chromsaure Bleioxyd, welches nach Brewster *) die grösste Brechungskraft unter allen bis jetzt untersuchten Substanzen besitzt. Das chromsaure Bleioxyd ist aber auch bekanntlich eine ausgezeichnet deckende Malerfarbe. Nächst ihm geht das kohlensaure und schwefelsaure Bleioxyd allen übrigen Salzen voran **). Die Oele haben eine viel geringere Brechungskraft. Der Kalkspath kommt in seiner Brechungskraft nahe mit den Oelen überein. Es scheint daher bemerkenswerth, dass gerade die Kreide mit Oel eine sehr schlecht deckende Farbe giebt.

Es würde mich freuen, wenn diese Betrachtungen von Anderen geprüft werden sollten. Finden wirklich, wie es scheint, Beziehungen zwischen der Deckkraft der Pigmente und der Brechungskraft derselben und der Flüssigkeit, womit sie aufgetragen werden, Statt, so würde es wohl möglich sein, den technischen Ausdruck Deckkraft, auf wissenschaftliche Principien zurückzuführen.

II.

Einige Bemerkungen über die Fällung der essigsauren Bleioxydlösung durch Kohlensäure,

von

Gustav Bischof.

Walchner †) zeigte, dass das neutrale essigsaure Blei-

*) Physikal. Wörterb. a. a. O. S. 1161.

**) Es ist hier wohl auch daran zu erinnern, dass die grosse Brechungskraft des Flintgases vom Blei herrührt.

†) Schweigger's u. Schweigger-Seidel's Journ. XLVIII, S. 257.

oxyd in wässeriger Lösung so lange durch Kohlensäure gefällt werde, bis eine gewisse Quantität Essigsäure ausgeschieden ist, welche alsdann der Kohlensäure das Gleichgewicht hält. Die nunmehr stark saure Flüssigkeit löst, so lange sie noch Kohlensäure enthält, kein Bleiweiss auf; sie thut diess aber, sobald die Kohlensäure ausgetrieben ist. Im Mittel aus zwei ziemlich ganz übereinstimmenden Versuchen fand er, dass aus 100 Th. Bleizucker 54,68 Th. kohlensaures Bleioxyd durch Kohlensäure erhalten wird; dass demnach 45,65 Th. Bleioxyd niedergeschlagen werden, und 13,07 Bleioxyd in 26,96 Essigsäure aufgelöst bleiben.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass die Menge des durch Kohlensäure niedergeschlagenen Bleioxydes, je nach dem Grade der Verdünnung der wässerigen Lösung des Bleizuckers veränderlich ist. Es wurden nämlich durch Kohlensäure gefällt:

1) aus 100 Th. krystallisirtem Bleizucker, in 500 Th. Wasser gelöst . . . . 15,982 Th. Bleioxyd,

2) aus 100 Th. Bleizucker, in 1300 Th. Wasser gelöst 39,637 Th. Bleioxyd,

3) aus 100 Th. Bleizucker, in 2100 Th. Wasser gelöst 38,872 Th. Bleioxyd,

4) aus 100 Th. Bleizucker, in 3000 Th. Wasser gelöst 40,543 Th. Bleioxyd.

In dem zweiten Versuche sind daher nahe $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Bleioxyd niedergeschlagen worden, als im ersten, und man sieht, dass sich in diesen beiden Versuchen die Quantitäten des gefällten Bleioxyds fast verhalten, wie die Quantitäten des Wassers, in welchem der Bleizucker aufgelöst war. Wenn aber das Wasser das 13fache des Bleizuckers übersteigt, so nimmt die Menge des niedergeschlagenen Bleioxyds nicht weiter zu; denn im dritten und vierten Versuche wurden nahe dieselben Quantitäten Bleioxyd, wie im zweiten gefällt. Die geringen Differenzen in den drei letzten Versuchen rühren wahrscheinlich von der ungleichen Temperatur der Flüssigkeit her, bei welcher die Fällungen gemacht wurden; denn die Menge des gefällten Bleioxyds ist auch davon abhängig.

Bei diesen Fällungen zeigt sich recht deutlich die Wirkung der chemischen Masse. Zwei Säuren, die Essigsäure und Kohlensäure, machen sich hier das Bleioxyd streitig. Indem

se einen Theil des Bleioxydes ergreift, wird ein Theil von ier frei, wodurch eine verdünnte Essigsäure entsteht. Erreicht diese durch fortwährende Fällung durch Kohlensäure eine wisse Stärke, so wirkt sie der ferneren Fällung entgegen; nn Essigsäure von einer gewissen Stärke zersetzt das kohsaure Bleioxyd. Je weniger daher das Wasser beträgt, in elchem der Bleizucker gelöst ist, desto früher erreicht die sigsäure diese Stärke, und desto früher hört also die Fällg auf. Je verdünnter dagegen die Bleizuckerlösung ist, des später tritt diese Stärke ein, und desto mehr wird niedergeschlagen.

Hieraus folgt, dass die Quantitäten kohlensaures Bleioxyd, elche durch Essigsäure zersetzt werden, um so geringer sein erden, je mehr die gleiche Menge Säure mit Wasser verinnt ist. Diess bestätigten auch die folgenden Versuche:

1) 100 Th. einer ziemlich concentrirten Essigsäure blieben Stunden in gewöhnlicher Temperatur auf einer willkührlien Menge kohlensauren Bleioxyd unter öfterem Umrühren hen. Es ergab sich, dass 29,323 Th. Bleioxyd aufgelöst orden waren.

2) 100 Th. derselben Essigsäure, welche mit 800 Th. 'asser verdünnt worden waren, lösten unter denselben Uminden nur 20,024 Th. Bleioxyd auf, und

3) 100 Th. Essigsäure mit 1600 Th. Wasser verdünnt, sten blos 16,265 Th. Bleioxyd auf.

Eine eigene Erscheinung zeigte sich, als durch eine bach essigsaure Bleioxydlösung, Kohlensäuregas in ganz gleichrmiger Strömung durch eine grosse Quantität einer basisch sigsauren Bleilösung 4 Stunden lang geleitet wurde. Die eichförmige Strömung des Gases wurde durch eine kleine ompressionspumpe, welche durch eine kleine Dampfmaschine wegt wurde, bewirkt. Die Flüssigkeit enthielt 2,76 p. C. leioxyd. Nach jeder Stunde wurde eine kleine Portion Flüsgkeit abfiltrirt, und der noch rückständige Gehalt an Bleioxyd urch Schwefelsäure bestimmt.

Die Flüssigkeit hielt:

vor der Fällung	2,760 p. C.	Bleioxyd
nach der 1sten Stunde	2,434 -	-

Es fielen nieder in der 1sten Stunde	0,326	p. C.	Bleioxyd
nach der 2ten Stunde 1,705 . . .	.	-	-
Es fielen nieder in der 2ten Stunde	0,729	-	-
nach der 3ten Stunde 1,480 . . .	.	-	-
Es fielen nieder in der 3ten Stunde	0,225	-	-
nach der 4ten Stunde 1,354 . . .	.	-	-
Es fielen nieder in der 4ten Stunde	0,126	-	-
Summa:	1,406	-	-

Die Menge des niedergeschlagenen Bleioxydes betrug also in der 2ten Stunde mehr als das Zweifache von dem in der 1sten Stunde gefällten; in der 3ten und 4ten Stunde nahm aber die Fällung bedeutend ab. Eine Wiederholung dieser Versuche gab ähnliche Resultate. Das Maximum der Fällung trat wiederum erst nach einiger Dauer der Kohlensäureströmung ein. Es scheint daher, dass die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Puncte mit Kohlensäure geschwängert sein müsse, ehe das Maximum der Fällung eintreten kann. Ist aber dieses Maximum erreicht, so nimmt die Fällung bedeutend ab, weil nunmehr die frei werdende Essigsäure der weiteren Fällung entgegenwirkt, bis endlich, wenn die Säure bis zu einem gewissen Grade zugenommen hat, sie ihr ganz und gar Grenzen setzt.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Wirkung verdünnter Säuren auf den Zucker,

von

Malagutti.

(Annales de Chimie et de Physique T. 59. pag. 407.)

Die Wirkung der Säuren auf den Zucker ist noch unter keinem allgemeinen Gesichtspuncte einer genauen Prüfung unterworfen worden. Die chemischen Lehrbücher, welche solche Thatsachen sammeln, um sie zu classificiren, handeln nur die theilweise Wirkung einiger Säuren ab, so, dass z. B. die Salpetersäure den Zucker in Kleesäure, verdünnte Schwefelsäure den Rohrzucker in Traubenzucker verwandle; dass Salzsäure und Schwefelsäure den Rohrzucker in der Wärme zersetzen und Ulminsäure bilden; Arseniksäure eine Zuckerauflösung anfänglich roth, dann purpurn und braun färbe, dass endlich einige organische Säuren durch ihre Einwirkung dem Zucker die Fähigkeit zu krystallisiren berauben, selbst nachdem man sie neutralisirt hat.

In Folgendem werde ich darthun, dass überhaupt die verdünnten Säuren, selbst die sehr verdünnten, unter Einfluss einer Temperatur, die nicht 95° C. übersteigen kann, eine gleiche Wirkung auf den Rohrzucker ausüben, und dass das stets übereinstimmende Resultat ihrer Wirkung Ulminsäure und Ameisensäure ist, wenn atmosphärische Luft zutreten kann, dagegen blos Ulminsäure, wenn diese ausgeschlossen ist.

Als ich die Beschaffenheit des Niederschlags kennen lernen wollte, der sich bildet, wenn man salpetersaures Silber mit einer Zuckerauflösung sieden lässt, bemerkte ich, dass selbst dann, wenn ich eine hinlängliche Menge des Nieder-

schlags abgeschieden hatte, um durch Glühen daraus alles Silber, welches in dem angewandten salpetersauren Silber enthalten war, wieder zu erhalten, immer durchs Sieden ein von dem ersteren gänzlich verschiedener Niederschlag erfolgte, und dass die aus dem Kochgefässe entweichenden Dämpfe einen eigenthümlichen Geruch hatten. Ich konnte daraus leicht schliessen, dass die Ursache des letztern Niederschlags keineswegs das salpetersaure Silber sei, sondern nur die Salpetersäure, und dass diese, ohne selbst zersetzt zu werden, blos zersetzend einwirke; denn der Niederschlag war ausser allem Verhältniss mit der Menge von Salpetersäure des zersetzten salpetersauren Silbers.

Diese besondere und neue Wirkung der Salpetersäure auf den Zucker veranlasste mich, einen directen Versuch zu machen. Zu diesem Behufe that ich in einen Kolben 4 Gr. concentrirte Salpetersäure, und eine Zuckerauflösung, aus 50 Gr. Zucker und 150 destillirtem Wasser bereitet; an den Hals des Kolbens, der in ein Wasserbad gestellt war, befestigte ich eine lange verticale Röhre, die im Zickzack gebogen, und vor den Dämpfen des Wasserbades durch einen Schirm geschützt war, damit alles, was sich etwa aus dem Kolben verflüchtigen könnte, sich condensirte, und wieder hineinfiele. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr 15 Stunden im Sieden erhalten worden war, hatte sie sich dunkelroth gefärbt, und enthielt eine schwärzliche Substanz suspendirt, die im auffallenden Lichte zum Theil als kleine glänzende Blättchen erschien: doch nur zum Theil, denn ein anderer Theil der Substanz hatte ein mattes und durchaus pulveriges Ansehen. Das Sieden wurde 80 Stunden lang fortgesetzt. Die Flüssigkeit war tief roth gefärbt, roch nach Ameisen, und hatte einen reichlichen Niederschlag abgesetzt. Den schwärzlichen Niederschlag schied ich durchs Filter ab, und durch Destillation im Wasserbade erhielt ich eine saure Flüssigkeit. Ersterer löste sich zum Theil in Ammoniak. Der lösliche Theil hatte alle Eigenschaften der Ulminsäure, was auch durch die Analyse bestätigt wurde; der unlösliche Theil hatte jedoch keine auffallende Eigenschaft. In der destillirten Flüssigkeit fand ich leicht die Ameisensäure.

Die schwarze in Ammoniak unlösliche Substanz werde ich Ulmin nennen, und zwar nicht um ihr einen solchen Namen

zu geben, sondern blos um das Verständniss dieser Abhandlung zu erleichtern.

Die Schwierigkeit, darzuthun, ob nach dem Versuche sich noch die ganze Menge der angewandten Salpetersäure vorfände, machte meine Ansicht über das passive Verhalten der Salpetersäure dabei wankend. Da ich nun aber nicht viel auf die specifischen Wirkungen gab, kam ich auf die Idee, dass andere Säuren ähnliche Wirkungen, wie die Salpetersäure äussern möchten. Ich machte daher den Versuch mit Schwefelsäure unter denselben Umständen, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollkommen. Salzsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Arseniksäure, arsenige Säure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Kleesäure, gaben das nämliche Resultat; und ich bemerkte dabei keinen andern Unterschied, als den, dass, je schwächer eine Säure war, man um desto mehr die Menge derselben vermehren musste, aber nur deshalb, um nicht einen grössern Zeitverlust zu haben, denn das Resultat war mit einer geringen Menge einer etwas starken Säure immer das nämliche. Eine grössere oder geringere Menge Säure wird zwar bald eher bald später einwirken, aber in jedem Falle ihre Wirkung ausüben.

So brachten 0,372 Gr. trockne Schwefelsäure in einer Zuckerauflösung aus 100 Gr. Zucker und 300 Gr. Wasser nach 35stündigem Sieden erst einen Niederschlag hervor. 2,399 Gr. Schwefelsäure wirkten nach 14½stündigem Sieden. 6,210 Gr. hingegen nach 9 Stunden und 14,746 Gr. schon nach 2 Stunden.

Durch Versuche fand ich, dass, um einen Anfang der Einwirkung bei Säuren von verschiedener Stärke in dem nämlichen Zeitraume zu haben, man die Menge der weniger starken Säure in solchem Verhältnisse vermehren muss, dass, wenn die angewendeten Säuren in drei Abtheilungen getheilt gedacht werden, man nahe das Verhältniss von: 1:10:16 haben würde. Zur ersten Abtheilung gehören die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure; zur zweiten die Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Traubensäure; zur dritten die Phosphorsäure, phosphorige Säure, Arseniksäure und arsenige Säure.

Bei der Schwefelsäure und Salzsäure überzeugte ich mich auf directe Weise, dass die ganze Menge dieser Säuren noch

nach dem Versuche in der Auflösung vorhanden waren. Ich liess nämlich zwei Zuckerauflösungen, welche jede aus 50 Gr. Zucker und 150 Gr. Wasser bereitet war, 60 Stunden lang im Wasserbade sieden; die eine dieser Auflösungen enthielt 2,659 Gr. reine Schwefelsäure, und die andere 2,072 Gr. reine Salzsäure. Nachdem ich den schwärzlichen Niederschlag durchs Filter abgeschieden hatte, versetzte ich die Auflösung, welche die Salzsäure enthielt, mit salpetersaurem Silber, und die andere mit salpetersaurem Baryt, brachte nun die beiden Niederschläge aufs Filter, und süsste sie erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit siedendem Wasser aus. Das erhaltene Chlorsilber entsprach 1,997 Gr. Salzsäure, und der schwefelsaure Baryt enthielt 2,587 Gr. Schwefelsäure. Dieser Unterschied ist zu klein, um ihn nicht auf Rechnung eines Versuchsfehlers zu schreiben.

Das Einleuchtende dieses Versuchs und die Uebereinstimmung der Resultate, ungeachtet der Verschiedenheit der Säuren, lassen annehmen, dass alle Säuren unter diesen Umständen eine blosse Contactwirkung ausüben. Es würde zu viel Zeit erfordert haben, alle Säuren in dieser Hinsicht zu prüfen, allein meiner Meinung nach kann ein Umstand, der bei zwölf Säuren der nämliche ist, allgemein angenommen werden, unbeschadet des Einflusses, welchen die geringe Beständigkeit der angewendeten Säure auf das Resultat haben könnte.

Wenn aber die Säure bei dieser Umwandlung nicht mit in die Verbindung eingeht, so müssen es das Wasser oder die Luft, denn man kann sich die passive Wirkung einer Säure bei Umbildung des Zuckers in Ulminsäure erklären, weil diese beiden Körper bis auf das Wasser, die nämliche Elementarformel haben, wie diess aus folgender Gleichung erhellt:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_{12}\,H_{22}\,O_{11}} = \underset{\text{Ulminsäure}}{C_{12}\,H_{12}\,O_{6}} + \underset{\text{Wasser}}{5\,(O\,H_2)};$$

nicht so jedoch kann man sich die Umbildung des Zuckers in Ameisensäure erklären. Hier findet eine Oxydation Statt, wie man aus Folgendem sehen kann:

$$\underset{\text{Zucker}}{(C_{12}\,H_{22}\,O_{11})} + O_{12} = \underset{\text{Ameisensäure}}{6\,(C_2\,H_2\,O_3)} + \underset{\text{Wasser}}{5\,(O\,H_2)}.$$

Nachfolgende zwei Versuche werden diese Frage entscheiden. Ich richtete einen Apparat so ein, dass seine innere At-

mosphäre beständig nur aus Kohlensäure bestand, und in diesen Apparat hatte ich eine Zuckerauflösung, die etwas angesäuert war, hineingethan. Nachdem die Flüssigkeit 15 Stunden lang im Sieden erhalten worden war, hatte sich ein Niederschlag von Ulminsäure und Ulmin gebildet, und nach 30 Stunden fand man noch nicht so viel Ameisensäure darin, dass sie durch Reagentien nachgewiesen werden konnte, während bei Zutritt der atmosphärischen Luft das Auftreten der Ameisensäure einige Stunden nach der Bildung der Ulminsäure erfolgte.

Bei dem andern Versuche war der Apparat so eingerichtet, dass die atmosphärische Luft, welche beständig im Innern des Gefässes war, nach Willkühr analysirt werden konnte. Er bestand in einem Kolben, dessen Hals mit einer gebogenen Röhre versehen war, welche oben in einer Glocke mit Hahn mündete, worin Luft war. Die Glocke schwamm in einer mit Quecksilber gefüllten Eprouvette, wie das Gasometer von Gay-Lussac. Ich unterliess nicht, alle Tage etwas Luft aus dem Gasometer nach dem Sieden zu analysiren, was gewöhnlich 6 Stunden dauerte. Ich hatte schon sieben Analysen gemacht, die Zersetzung des Zuckers war weit vorgeschritten, und hatte noch nicht die geringste Spur von Wasserstoff gefunden, wohl aber eine allmählige Verminderung des Sauerstoffs. Das Wasser und die Säure trugen also nichts zur Bildung der Ameisensäure bei, sondern die atmosphärische Luft war unter Einfluss der Säure die einzige Ursache davon. Es blieben mir nun noch zwei Untersuchungen übrig, nämlich die chemische Zusammensetzung des Ulmins auszumitteln, und zu sehen, ob irgend ein anderes Product meinen Beobachtungen entgangen wäre.

Das Ulmin, dessen ich mich zu meinen Analysen bediente, war bei verschiedenen Gelegenheiten bereitet worden, und da ich die Bemerkung gemacht hatte, dass es sehr schwierig ist, es vollständig von Ammoniak zu trennen, welches zu seiner Abscheidung von der Ulminsäure gedient hatte, bereitete ich es mit Kali; süsste es erst mit reinem Wasser aus, dann mit solchem, das mit Schwefelsäure angesäuert war, und darauf nochmals mit reinem Wasser, wenn etwa ungeachtet des Aussüssens etwas Kalisalz darin geblieben wäre.

Die Mittelzahl von drei mit Kupferoxyd angestellten Analysen gab:

Wasserstoff . . .	4,72
Kohlenstoff . . .	57,39
Sauerstoff	37,89
	100,00.

Diese Analysen gaben die Formel H_3 C_2 O_1. Corrigirt man das Gewicht nach der Atomenzahl, so findet man auf 100 Theile:

Wasserstoff . . .	4,69
Kohlenstoff . . .	57,64
Sauerstoff	37,67
	100,00.

Später werde ich auf diese Substanz zurückkommen, deren Zusammensetzung identisch mit der der Ulminsäure ist.

Alle Hülfsmittel, welche die Reagentien mir gewähren konnten, hatte ich vergebens erschöpft, irgend ein anderes Product ausser den beiden schon bemerkten aufzufinden; nichts desto weniger wollte ich einen entscheidenden Versuch anstellen.

Alles das, was weder Ameisensäure, noch Ulminsäure, noch Ulmin war, musste unveränderter Zucker sein, der, wenn er auch selbst in unkrystallisirbaren verwandelt war, doch immer noch gährungsfähiger Zucker sein musste; deshalb beschloss ich, die Menge desselben, welche sich nach längerem Sieden in angesäuertem Wasser nicht verwandelte, durch die Kohlensäure zu bestimmen, welche sich in Folge der Gährung entbinden würde, und daraus den Unterschied in den erhaltenen Producten zu suchen. Auf diese Weise konnte ich nicht allein die relative Menge der bekannten Producte bestimmen, sondern auch ein Anzeichen von der An- oder Abwesenheit irgend einer andern Substanz haben, die mir vielleicht entgangen wäre.

Zu diesem Behufe stellte ich in ein Wasserbad einen Apparat, der auf die Art eingerichtet war, dass die Dämpfe aus dem Innern des Kolbens verdichtet wurden; in letzterem war eine Auflösung von 40 Gr. Kandiszucker, 120 Gr. destillirtes Wasser und 2 Gr. reine Schwefelsäure. Nach 84stündigem Sieden erhielt ich durchs Filtriren eine ziemlich beträchtliche Menge Ulmin und Ulminsäure. Zu der filtrirten Auflösung setzte ich im Ueberschuss einen Brei von künstlichem kohlensauren Baryt, und erhielt so den nicht veränderten Zucker und die

Ameisensäure zum Theil als ameisensauren Baryt. Darauf zersetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure sämmtlichen ameisensauren Baryt, wobei ich die grösste Sorgfalt anwendete, die Schwefelsäure nicht im Ueberschusse zuzusetzen. Ich destillirte nun die Flüssigkeit, und da ich die Wirkung einer Säure auf den noch nicht umgewandelten Zucker nicht zu fürchten hatte (ausser die der Ameisensäure selbst, deren Menge jedoch in dem Maasse, als die Destillation fortschritt, geringer wurde), so setzte ich Wasser zu der Flüssigkeit, und destillirte so lange, bis weder die destillirte Flüssigkeit, noch der Rückstand mehr eine saure Reaction zeigte. Die destillirte Flüssigkeit wurde mit concentrirtem kohlensaurem Natron gesättigt, und mit einer Auflösung von Quecksilberchlorür sieden gelassen. Die sich entbindende Kohlensäure, welche in eine ammoniakalische Auflösung von Chlorbaryum geleitet wurde, gab 23,724 Gr. kohlensauren Baryt, welcher 1,470 Gr. Kohle und 4,473 Gr. wasserfreier Ameisensäure entspricht.

Die Hälfte des Rückstandes von der Destillation, welcher den noch nicht umgebildeten Zucker enthielt, wurde in Gährung gesetzt, und die entbundene Kohlensäure gab der Berechnung nach 9,362 Kandiszucker, was mit 2 multiplicirt 18,724 giebt.

Der schwärzliche aus Ulmin und Ulminsäure bestehende Niederschlag, welcher auf ein Filter gebracht worden war, wurde bei + 110° C. getrocknet (da 100° nicht hinreichend waren, alles hygrometrische Wasser auszutreiben). Er wog 13,011 Gramm, welche 7,499 Gr. Kohle entsprechen. Jetzt bleibt noch übrig die 21,276 Gr. Kandiszucker, welche von den zur Untersuchung angewandten 40 Gr. übrig blieben, in den gefundenen Mengen Ameisensäure, Ulminsäure und Ulmin zu suchen. Zu diesem Zwecke suchte ich den Kohlenstoff dieser drei Producte zu finden, und ihn mit dem des verschwundenen Zuckers zu vergleichen.

4,473	Gr.	Ameisensäure . .	= 1,470	Kohlenstoff
13,011	-	Ulminsäure und Ulmin	= 7,499	-
			8,969	
21,276	Gr.	Kandiszucker . .	= 9,058	Kohlenstoff.

Eine geringe Abweichung ist unvermeidlich, wenn man erstlich in Erwägung zieht, dass die Ulminsäure leicht löslich

ist, und dann, dass bei dem Verfahren selbst zu viel Manipulationen vorkommen, um nicht einen noch grösseren Verlust Statt haben zu lassen. Dieser letztere Versuch hat mir deutlich bewiesen, dass alles, was nach der verlängerten Einwirkung der verdünnten Säuren auf den Zucker, weder Ameisensäure, noch Ulminsäure noch Ulmin ist, durchaus blos Zucker ist.

Nun, da alle Umstände bekannt sind, ist es leicht, eine von Hypothesen um so freiere Theorie aufzustellen. Vor allen Dingen jedoch bemerke ich, dass es in der That nicht Rohrzucker ist, auf welche die Säuren einwirken, sondern nur Traubenzucker.

Denn ein Anzeichen von Einwirkung wird nie vor Verlauf von 15 bis 20 Stunden sichtbar; und genau nach 15- bis 20stündigem Sieden fängt der Rohrzucker an, seine polarisirende Kraft zu verlieren, das heisst, er fängt dann an, sich zu verändern, und in unkrystallisirbaren Zucker und Traubenzucker überzugehen.

Dieser Umstand wurde vor ungefähr drei Jahren von Hrn. Pelouze und mir beobachtet. Es gelang uns, durch sehr langes Sieden in Wasser eine gewisse Quantität Rohrzucker in sehr gut krystallisirten Traubenzucker und unkrystallisirbaren Zucker zu verwandeln. Fügt man hinzu, dass mit der Wirkung des Wassers eine, wenn auch schwache Säure vereinigt ist, so wird es nicht zu gewagt sein, anzunehmen, dass nach so lange fortgesetztem Sieden, der Rohrzucker anfängt sich in Traubenzucker umzuwandeln.

Noch machte ich die Bemerkung, dass in den ersten Tagen der Einwirkung der Niederschlag von Ulmin und Ulminsäure nicht so reichlich, als in den folgenden Tagen ist, ein Umstand, der beweisen würde, dass, je mehr Traubenzucker gebildet ist, desto grösser auch die Menge der Säure wird. Ausserdem muss selbst die Gegenwart der Ameisensäure, theils auf die schnellere Umbildung des Rohrzuckers in Traubenzukker, theils auf die Umbildung dieses in Ulminsäure und Ameisensäure Einfluss haben. Auf diesen Umstand weise ich vorzüglich hin, um die besondere Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker bemerkbar zu machen. Durch das Kochen bedingen sie anfänglich, dass das Wasser sich mit ihm verbindet, woraus der Traubenzucker entsteht; darauf entreissen sie ihm

solches, und nun bildet sich Ulminsäure. Endlich beweist nichts besser, dass die Säuren blos auf den Traubenzucker und nicht auf den Rohrzucker einwirken, als der Umstand, dass man beim Sieden einer Auflösung von Traubenzucker mit einer kleinen Menge einer Säure nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit schon den Niederschlag von Ulmin und Ulminsäure wahrzunehmen anfängt. Und in der That würde ich bei meinen Versuchen dem Traubenzucker den Vorzug gegeben haben, wenn ich von seiner Reinheit überzeugt gewesen wäre. Das Verhältniss, welches zwischen der gefundenen Menge der Producte Statt findet, stimmt genau folgendermaassen überein:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{3\,(C^{12}\,H^{28}\,O^{14})} + 6\,O = \begin{cases} 1\,(C^{30}\,H^{30}\,O^{15}) = \text{Ulminsäure} \\ 3\,(C^{2}\,H^{2}\,O^{3}) = \text{Ameisensäure} \\ 24\,(\;H^{2}\,O) = \text{Wasser.} \end{cases}$$

Denn 13,011 Ulminsäure und Ulmin verhalten sich zu 4,473 Ameisensäure, wie 1 Atom des ersteren zu 3 Atomen der zweiten. Man muss also theoretisch zugeben, dass die verdünnten Säuren gleichmässig auf den Rohrzucker einwirken, ihn zuerst in Traubenzucker umwandeln, dann in Ulminsäure, und (wenn atmosphärische Luft zutreten kann) in Ameisensäure. Wenn ich auch nicht Versuche darüber angestellt habe, so vermuthe ich doch, dass die schwachen Säuren auf gleiche Weise auf das Gummi und die Stärke einwirken. Das Gummi verwandelt sich nach den Versuchen von **Biot** und **Persoz** durch schwache Säuren in Traubenzucker; ferner weiss man auch, dass das Wasser allein die Stärke in Traubenzucker umbilden kann.

Um die Wichtigkeit dieser allgemeinen Wirkung sehr schwacher Säuren einleuchtender zu machen, füge ich noch hinzu, dass eine ähnliche Wirkung selbst in der Kälte Statt findet. Eine schwach angesäuerte Zuckerauflösung, welche gekocht worden war, und schon angefangen hatte, die gewöhnliche Umbildung zu erleiden, wurde durch ein doppeltes Filter filtrirt, mit Wasser verdünnt, und bei der gewöhnlichen Temperatur sich selbst überlassen.

Lange Zeit nachher hatte sich ein Niederschlag von Ulminsäure ohne Ulmin in kleinen gänzlich in den Alkalien löslichen Blättchen, und Ameisensäure gebildet.

Noch muss ich einen Umstand anführen, der bis jetzt noch nicht von den Chemikern bemerkt worden ist, und der die Gegenwart von Ulmin in den Fällen erklärt, wo bei einer erhöh-

ten Temperatur eine Einwirkung der Säuren auf den Zucker Statt findet, während kein Ulmin sich bildet, wenn die Wirkung der Säuren auf den Zucker bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; dieser Umstand wird auch erklären, warum ich in meinen Berechnungen das Ulmin immer als eben so viel Ulminsäure angesehen habe. Wenn man im Wasserbade vorher getrocknete Ulminsäure geraume Zeit in Wasser sieden lässt, so wird sie endlich unlöslich in den Alkalien. Auch nicht vorher getrocknete Ulminsäure wird nach mehrstündigem Sieden gleichfalls unlöslich in den Alkalien. Bestand die Ulminsäure vor dem Sieden aus kleinen Blättchen, so wird sie nach dem Sieden pulverig. Analysirt man diese unlösliche Ulminsäure, so findet man sie ebenso wie die gewöhnliche Ulminsäure zusammengesetzt. Diese durch das Sieden unlöslich gewordene Ulminsäure ist es also, welche ich Ulmin nenne, und die man immer bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme auf den Zucker mit der gewöhnlichen Ulminsäure gemeinschaftlich findet, und von der Einwirkung des Wassers bei der Temperatur des Wasserbades auf die Ulminsäure herrührt. Dieser Umstand würde die Meinung eines ausgezeichneten Naturforschers wahrscheinlicher machen, welcher annimmt, dass die Ulminsäure nicht eine Säure ist, wohl aber ein Gemisch von Kohle mit der Säure, die dazu gedient hat, sie aus der alkalischen Auflösung, worin sie suspendirt war, niederzuschlagen. Nach der Ansicht dieses Gelehrten würde man sagen, dass, wenn ein Mal die Kohle oder die vermeintliche Ulminsäure, durch Sieden die Säure verloren hätte, mit welcher sie gemischt war, sie die ihr beigelegten sauren Eigenschaften verliert, denn sie ist zu ihrem natürlichen Zustand von Kohle zurückgeführt. Ich bin nicht dieser Meinung, und ziehe es vor, diese Unlöslichkeit der Ulminsäure nach dem Sieden, als eine neue Anordnung in der Lage der kleinsten Theilchen anzusehen. Denn, wie käme es, dass diese mit Kohle gemischte Säure immer die nämliche Menge Wasser enthielte, oder wenn man will, die nämliche Quantität Sauerstoff und Wasserstoff? Wäre es durch die Porosität der Kohle condensirtes Wasser, so müsste es bei der Analyse in veränderlichen Mengen vorkommen, je nach der Temperatur, der man sie ausgesetzt hat. Nimmt man sie von + 110 bis + 200°, so habe ich dabei immer die näm-

he chemische Zusammensetzung gefunden, und nie das ge-
gste Entweichen von Wasser bemerkt. Wenn übrigens die
minsäure mit Unreinigkeiten vermengte Kohle wäre, wie
ürde man sie in krystallinischen Blättchen erhalten, die, wie
h mich selbst habe überzeugen können, immer dieselbe Sät-
gungscapacität haben? Ich erhielt Ulminsäure in Menge selbst
a, wo kaum eine merkbare Menge irgend einer andern Säure
ugezogen war. Wenn nun die durch meine Ulminsäure ge-
ättigte Menge Alkali (selbst abgesehen von der constanten Sät-
igungscapacität) der Säure angehörte, so würde ich entwe-
ler nicht dieselbe Menge Säure, welche in Berührung mit der
Ilminsäure wäre, finden müssen, was durch den Versuch wi-
erlegt ist, oder noch besser, es müsste die Kohle, ohne Säure
u sein, doch die Eigenschaft haben, eine beliebige Menge
ines Alkalis zu neutralisiren. Lässt man endlich (und diess ist
in neuer Umstand) eine Zuckerauflösung bei Abschluss der
uft längere Zeit mit einer kleinen Menge Kali sieden, so
ird ein Punct eintreten, wo man nicht mehr freies Kali in
er Auflösung finden wird, denn dasselbe ist durch Ulminsäure
eutralisirt; macht man den Versuch bei Luftzutritt, so wird
an auch ameisensaures Kali finden. Wie würde man nun die
Neutralisation des Kalis erklären können, ohne dieser gewöhn-
ich als eine Säure angesehenen Kohle ein neutralisirendes
Vermögen zuzugestehen? Ich benutze mit Vergnügen diese
Gelegenheit, diese Identität der Wirkung der Alkalien und der
Säuren kennen zu lehren, denn diess veranlasst mich eine Ar-
eit anzukündigen, die mich seit langer Zeit beschäftigt, und
um Zwecke hat, die Umstände zu bestimmen, unter welchen
ie Wirkung der Säuren und Alkalien auf die organischen Kör-
er dieselbe ist.

Polydore Boullay machte eine Analyse der Ulminsäure,
nd bestimmte ihre Sättigungscapacität. Die eine, wie die
ndere wurde in Zweifel gezogen. Ich hielt die Umstände für
ünstig, die bezweifelten Versuche dieses Chemikers zu wie-
erholen.

Die Ulminsäure, deren ich mich theils bei der Analyse,
heils bei der Ausmittelung ihrer Sättigungscapacität bediente,
estand aus kleinen Blättchen, und war durch Einwirkung einer
Säure auf *den Zucker* in der Kälte, welcher letztere vorher

mit derselben Säure gekocht worden war, erhalten worden. Diese Ulminsäure war gänzlich löslich in den Alkalien, und liess beim Glühen nicht die geringste Spur eines Rückstandes. Die Mittelzahl von drei Analysen, die mit reiner, in einem Strom von trockner Luft bei 110° C. getrockneter Ulminsäure angestellt wurden, gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Wasserstoff	4,76	H_2	4,70
Kohlenstoff	57,48	C_2	57,64
Sauerstoff	37,76	O_1	37,66
	100,00		100,00

0,408 ulminsaures Silber gaben beim Glühen 0,100 metallisches Silber.

0,671 gaben 0,162.

0,538 ulminsaures Kupfer gaben 0,059 Kupferoxyd, und

0,821 gaben 0,089.

Nach diesen vier Versuchen ist die Sättigungscapacität der blättrigen und aus Zucker gewonnenen Ulminsäure 2,510, d. h. $1/_{15}$ des Sauerstoffgehalts der Säure.

Bevor ich Alles kurz wiederhole, will ich noch ein Verfahren angeben, die Ulminsäure darzustellen, welches sehr ökonomisch und ziemlich schnell auszuführen ist. Man lässt nämlich in einem Gefässe eine Auflösung von Zucker in Wasser mit Schwefelsäure sieden (10 Zucker, 30 Wasser, 1 concentrirte Schwefelsäure); nach ungefähr $3/_4$stündigem Sieden wird sich auf der Oberfläche ein Schaum bilden, den man mit einem Schaumlöffel wegnimmt; in einigen Minuten wird sich wieder neuer bilden, man nimmt ihn gleichfalls weg, und fährt so fort. Dieser Schaum ist nichts anderes als Ulminsäure mit sehr wenig Ulmin, welches man durch Ammoniak abscheidet. Von Zeit zu Zeit muss man Wasser hinzusetzen, um das verdampfte zu ersetzen.

Aus allem hier Erwähnten glaube ich schliessen zu können:

1) Dass überhaupt die Säuren, gleichviel ob organische oder unorganische, ob mehr oder weniger, oder selbst beträchtlich verdünnt, unter Einfluss erhöhter Temperatur auf gleiche Weise auf den Rohrzucker einwirken. Dabei wird dieser anfangs in Traubenzucker, dann in Ulminsäure und (wenn atmosphärische Luft zutreten kann) in Ameisensäure umgewandelt.

2) Dass, wenn der Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt ist, die Einwirkung der Säuren selbst in der Kälte vor sich geht.

3) Dass die geringste Menge einer Säure auf dieselbe Weise wirkt, nur langsamer. Eine weniger verdünnte Säure wird schneller als eine verdünntere einwirken.

4) Dass die verdünnten Säuren unter Einfluss der atmosphärischen Luft den Zucker nicht in Ameisensäure umwandeln können.

5) Dass die Alkalien dieselbe Wirkung auf den Zucker haben, wie die Säuren.

Am Schlusse dieser Abhandlung glaube ich noch auf die Methode aufmerksam machen zu müssen, deren ich mich bei meinen Versuchen bedient habe, um alle Producte der Einwirkung der Säuren auf den Zucker kennen zu lernen. Erst nachdem ich die Quantität bestimmt, und sie mit der der angewandten Substanz verglichen hatte, hielt ich es für möglich, eine überzeugende oder von Irrthümern freie Gleichung aufzustellen; denn in der That hätte es geschehen können, dass Producte durch die chemischen Reagentien nicht angezeigt, der Untersuchung entgangen wären, und dass ich geglaubt hätte, eine vollständige Arbeit geliefert zu haben, während diess doch blos scheinbar gewesen wäre.

II.

Chemische Untersuchung des Magensaftes,

von

Henri Braconnot.

(Journal de Chimie et de Physique Août. 1835. T. 59 P. 348).

Der Magensaft, welcher seit den Untersuchungen von Spallanzani zu so vielen Streitfragen Veranlassung gab, hat neuerdings die Aufmerksamkeit sehr geschickter Chemiker auf sich gezogen, und dessen ungeachtet scheint man noch nicht einig über die wahre Zusammensetzung einer so wichtigen Flüssigkeit zu sein.

Prout kündigte den merkwürdigen Umstand an, dass der saure Geschmack dieses Saftes nur von Chlorwasserstoffsäure

herrühre, eine Meinung, die durch Chevreul, Leuret und Lassaigne bestritten wurde, welche diese freie Säure für nichts anderes, als Milchsäure hielten. Graves versicherte auch, diese letztere in der Flüssigkeit gefunden zu haben, welche durch eine mit Dyspepsie behaftete Frau ausgebrochen wurde. Andern Theils bestätigten Tiedmann und Gmelin in Folge ihrer zahlreichen Forschungen zum Theil die Beobachtungen von Prout; da jedoch in diesem Puncte immer noch Zweifel zu lösen blieben, schickte mir Herr Blondelot, Arzt zu Nancy, der sich in diesem Augenblicke mit Untersuchungen über die Verdauung beschäftigt, Magensaft mit der Bitte, denselben zu untersuchen. Er hatte ihn auf die Art erhalten, dass er Hunden Schwämme verschlucken liess, und dieselben, nachdem er sie zwei Stunden in dem Magen dieser noch nüchternen Thiere hatte verweilen lassen, nachher wieder herauszog.

Wurde diese Flüssigkeit, um den Schleim abzuscheiden, filtrirt, so war sie noch ein wenig trübe, aber beinahe farblos wie Wasser. Ich fand sie von einem Geschmack, der zu gleicher Zeit sauer, scharf, salzig und adstringirend war. Dieser adstringirende Geschmack schien mir hinlänglich ausgesprochen, um mich zu veranlassen, in diesen Saft eine Leimauflösung zu giessen, welche jedoch keinen Niederschlag darin hervorbrachte; mit Kaliumeisencyanür aber färbte sich die Flüssigkeit grünlichblau, und bald nachher entstand am Boden ein Niederschlag von Berlinerblau. Galläpfeltinctur brachte einen weissen Niederschlag darin hervor, der aber sich zusammenballte, und nach Verlauf einiger Tage eine graue Farbe annahm. Hieraus geht hervor, dass der adstringirende Geschmack, den ich am Magensafte fand, von der Gegenwart eines Eisenoxydsalzes herrührte, was mir zu sonderbar schien, um nicht zu vermuthen, dass die Flüssigkeit, mit welcher ich den Versuch angestellt hatte, nicht sorgfältig genug gesammelt wäre, und dass das darin enthaltene Eisensalz, entweder von den Schwämmen, aus welchen man den Saft ausgedrückt hatte, oder aus einer andern unbekannten Quelle herrühren könne; indessen verschaffte ich mir neuen Magensaft von einem andern Hunde. und erhielt ein ähnliches Resultat, wie mit dem ersten. Ausserdem kann man die Bildung dieses Niederschlages von Berlinerblau nicht

er Wirkung der freien Säure des Magensaftes auf das Ka-
ımeisencyanür zuschreiben, denn wird dieses in schwach mit
alzsäure angesäuertes Wasser gegossen, so entsteht kein
iederschlag.

Wird der Magensaft längere Zeit einer gelinden Tempe-
itur überlassen, so schien er mir keine Veränderung zu erleiden,
nd wurde derselbe Saft so lange der Destillation im Wasserbade
nterworfen, bis er Syrupsconsistenz hatte, so erhielt ich nichts
s Wasser, das einen Hundegeruch hatte, und durchaus nicht
as Lackmuspapier röthete; liess man jedoch die Wärme län-
er einwirken, so ging ein saures Product über, in welchem
h keine Essigsäure auffinden konnte; wurde diese Flüssigkeit
it kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhielt ich beim Abdam-
fen krystallisirtes Chlorbaryum, welches aufgelöst, mit salpe-
ersaurem Silber einen starken käsigen Niederschlag gab. Ein
nderer Theil desselben so eingedickten Saftes verbreitete, wenn
r bei mässiger Hitze in einem Schälchen noch mehr abge-
ampft wurde, durchdringende Dämpfe von Salzsäure und es
lieb eine noch sehr saure und ohne Zweifel durch die Wir-
ung der Salzsäure auf die thierische Substanz gefärbte Masse
urück; der grösstentheils eingetrocknete Rückstand zog aus
er Luft Feuchtigkeit an. Wurde er in demselben, mit einer
alten Glasplatte bedeckten Schälchen einer höheren Tempera-
ır ausgesetzt, so dauerte das Entbinden von Salzsäure fort,
nd sobald es aufhörte, bildete sich ein weisses Sublimat von
alzsaurem Ammoniak. Der Rückstand hinterliess, wenn er der
lothglühhitze ausgesetzt wurde, eine Kohle, welche ausge-
üsst und eingeäschert eine röthliche, ohne Aufschäumen in
alzsäure lösliche Asche gab, die eine merkliche Menge Eisenoxyd
nd phosphorsauren Kalk enthielt. Das Aussüsswasser von der Kohle
läute nicht merklich das geröthete Lackmuspapier. Kalkwas-
er brachte keine Trübung darin hervor, was die Abwesen-
eit von löslichen phosphorsauren Salzen beweist. Dieses Aus-
üsswasser gab beim Abdampfen cubische Krystalle von Chlor-
atrium und eine unkrystallisirbare Mutterlauge, welche Chlor-
alcium enthielt. Tiedman und Gmelin haben in der That
ieses Salz in dem Magensafte eines Hundes gefunden; aber
ie schrieben den Ursprung desselben kalkhaltigen Steinen zu,

welche sie diesem Thiere hatten verschlucken lassen, während seine Gegenwart unabhängig von diesem Umstande ist.

Wirkung des Aethers auf den beim Abdampfen des Magensaftes erhaltenen Rückstand.

Um die in dem Magensafte enthaltene freie Säure abzuscheiden, wurde derselbe bei gelinder Hitze zu Syrupsconsistenz eingedampft, und wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher einen Theil davon auflöste. Sämmtliche Aetherauflösungen wurden zusammengeschüttelt und abgedampft, wobei sie einen syrupähnlichen, schwachgefärbten Rückstand von sehr sauren, herbem und scharfem Geschmack hinterliessen. Mit Wasser verdünnt trübte er sich unter Ausscheidung eines farblosen Oels von scharfem pfefferartigem Geschmack. Dieses Oel röthete Lackmus, und schien sich in einer hinreichenden Menge warmen Wassers zu lösen, trübte sich jedoch beim Erkalten wieder. Endlich schien mir dieses scharfe Oel viel Analogie mit dem zu haben, welches gewissen verdorbenen Käsen die Schärfe ertheilt, und das ich auch erhielt, als ich geronnene Milch der fauligen Gährung überliess. Um mich zu überzeugen, ob dieser saure ückstand vom Aether, welcher so viel wie möglich durch Wasser auf diese Weise von dem scharfen Oele befreit war, Milchsäure enthielt, schien mir das einfachste und directeste Mittel, diese Säure nachzuweisen das, sie an eine Base zu binden, mit welcher sie ein krystallisirbares, wenig lösliches Salz bildete. In Folge dessen wählte ich das Zinkoxyd, welches sich mit Hülfe einer gelinden Wärme in dieser sauren Flüssigkeit löste; aber beim Abdampfen gab sie einen zerfliesslichen Rückstand, der kein Zeichen von milchsaurem Zink gab, und gleichwohl erfordert dieses Salz zu seiner Auflösung, wie ich mich überzeugt habe, mehr als 50 Theile Wasser bei einer Temperatur von 15° R. Dieser zerfliessliche Rückstand enthielt in der That nichts als Zinkchlorür, eine animalische Substanz, und eine kleine Menge jenes scharfen Oels.

Wirkung des wasserfreien Alkohols auf den Theil des Magensaftextracts, der in Aether unlöslich war.

Wurde dieser Theil des Magensaftes bei gelinder Wärme mit wasserfreiem Alkohol digerirt, so löste er sich darin zum grossen Theil. Diese Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen einen

syrupartigen noch sehr sauren Rückstand. Wurde ein Theil desselben in einem passenden Apparate einer mittelmässigen Hitze ausgesetzt, so entband er Salzsäure, und gab bald nachher bei Erhöhung der Temperatur ein Sublimat von Salmiak; allein es glückte mir nicht, dieses Salz krystallisirt aus dem weingeistigen Auszug zu erhalten, wie diess Leuret und Lassaigne angegeben haben. Nachdem zuletzt der Rückstand dieser Destillation bis zum Rothglühen erhitzt worden war, hinterliess er eine merkliche Menge Chlorcalcium. Derselbe syrupartige weingeistige Rückstand enthielt beinahe die ganze Menge der thierischen Substanz, welche in dem Magensaft enthalten ist. Er zog Feuchtigkeit aus der Luft an, in Folge des darin enthaltenen Chlorcalciums. Uebrigens gab er mit Aetzsublimat, mit schwefelsaurem Eisenoxyd und den Kupfersalzen Niederschläge, wie es schon Tiedmann und Gmelin dargethan haben; aber Galläpfeltinctur brachte keine Trübung darin hervor, ein Umstand, der meiner Meinung nach nur der Gegenwart von freier Salzsäure zuzuschreiben ist. Denn lässt man diesen durch eine vollständige Austrocknung des weingeistigen Auszugs vollständig abdampfen, so giebt er mit Galläpfeltinctur einen in schwachen Säuren und selbst in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels sehr leicht löslichen Niederschlag. Man kann auf gleiche Weise die thierische Substanz durch das nämliche Reagens niederschlagen, wenn man die freie Säure vorher durch ein Alkali sättigt. Tiedmann und Gmelin betrachten die Substanz, welche der eingetrocknete Magensaft bei Behandlung mit Alkohol giebt, als identisch mit dem Fleischextract; indessen scheint sie merkliche Unterschiede zu zeigen, weil der Geschmack nicht derselbe ist. Erhitzt man sie ein wenig stark, so bläht sie sich auf, und verbreitet in der That einen Geruch nach angebranntem Brod, aber nichts weiter, während das Fleischextract auf gleiche Weise behandelt, wie man weiss, einen äusserst deutlichen Uringeruch ausstösst.

Uebrigens fand ich, dass der wasserfreie Alkohol, wenn er zu solchem zur Syrupsconsistenz eingedickten und vorher mit Aether behandelten Magensaft gebracht wird, daraus zwei thierische und wie es schien wohl unterschiedene Stoffe auszieht; denn der eine wird durch die Alkalien, durch schwefelsaures Eisenoxyd, salpetersaures Kupferoxyd niedergeschla-

gen, während der andere durch diese Reagentien nicht ein Mal getrübt wird; da sie aber mit zuviel andern fremdartigen Substanzen vermischt waren, glückte es mir nicht, sie vollständig abzuscheiden, vorzüglich bei der kleinen Menge Substanz, die mir nur zu Gebote stand. Daher begnügte ich mich mit folgendem Versuche. Zu einem Theile eines solchen weingeistigen Auszugs setzte ich Kalkwasser im geringen Ueberschuss zu, und diess brachte darin einen flockigen bräunlichen Niederschlag hervor, der in der That die durch die Alkalien, schwefelsaures Eisenoxyd, und salpetersaures Kupferoxyd fällbare thierische Substanz enthielt, während die andere thierische Substanz in der Auflösung blieb. Der durch Kalkwasser entstandene Niederschlag war der Menge nach zu gering, um ihn mehreren Versuchen zu unterwerfen. Wurde er auf einem Platinbleche bis zum Rothglühen erhitzt, so verkohlte er sich, und liess dann einen weisslichen Rückstand, der in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure löslich war, zurück. Durch Ammoniak wurde diese Flüssigkeit nicht getrübt, aber Kali schlug daraus ein wenig Magnesia nieder. Diese Erde, welche ohne Zweifel mit Salzsäure verbunden in dem Magensafte war, wurde also zu gleicher Zeit mit der erwähnten thierischen Materie niedergeschlagen, welche in Wasser und Alkohol nur durch einen Ueberschuss von Säure löslich ist.

Die von diesem bräunlichen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt den andern thierischen Stoff, welcher in grösserer Menge vorhanden war, als der erstere. Schwefelsaures Eisenoxyd, salpetersaures Kupferoxyd brachten in dieser vorher durch Essigsäure gesättigten Flüssigkeit keine Veränderung hervor. Aetzsublimat gab damit einen weissen Niederschlag und Galläpfeltinctur brachte darin einen flockigen, weisslichen, starken Niederschlag hervor, dessen Volumen jedoch allmählig abnahm, wobei er sich zu einer bräunlichen, halbflüssigen und zähen Substanz zusammen häufte, ganz so wie die Verbindung des Gerbstoffs mit dem Leim. Es könnte leicht sein, dass die in Rede stehende thierische Substanz nichts als durch Salzsäure etwas veränderte Gelatina wäre. So viel ist gewiss, dass Prevot und Leroyer behaupten, in dem Inhalte von Schaf-Magen eine grosse Menge Gelatina gefunden

zu haben, welche sie vorzüglich durch den eigenthümlichen Niederschlag charakterisiren, welchen sie mit Chlor giebt.

Hieraus sieht man, dass Aether aus dem zur Syrupsdicke eingedampften Magensafte nichts als einen Theil seiner freien Salzsäure ausgezogen hatte, und dass der in wasserfreiem Alkohol lösliche Extract noch eine merkliche Menge davon enthielt. Um mir endlich Gewissheit zu verschaffen, ob er auch noch Milchsäure enthielte, erhitzte ich den übrig gebliebenen Auszug mit Wasser und Zinkoxyd, und in dem Maasse als die saure Flüssigkeit gesättigt wurde, schlug sich der hierdurch unlöslich gewordene thierische Stoff in bräunlichen, in schwachen Säuren leicht löslichen Flocken nieder. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war grösstentheils farblos, und gab beim Abdampfen einen zerfliesslichen Rückstand, der Chlorzink enthielt, in welchem ich jedoch keine Spur von milchsaurem Zink, selbst nach theilweiser Zerstörung der thierischen Substanz durch schwaches Rösten, entdecken konnte. Ueberdiess gab diess salzsaure Zink, durch Kalkhydrat zersetzt, Chlorcalcium, welches, nachdem es auch einer hohen Temperatur ausgesetzt war, sich doch gänzlich wieder in Wasser löste, ohne die geringste Spur von kohlensaurem Kalk zu hinterlassen. Hieraus schliesse ich, dass die in dem weingeistigen Auszuge zurückgebliebene Säure, nichts als Salzsäure war.

Untersuchung des Rückstandes, der nach Behandlung des Magensaftextracts mit Aether und wasserfreiem Alkohol blieb.

Wurde dieser Rückstand mit Alkohol von 22° geschüttelt, so löste er sich darin, mit Ausnahme einer kleinen Menge einer Substanz, die auf ein Filter gebracht, und mit schwachem Alkohol ausgesüsst, Schleim hinterliess. Hieraus zog Wasser eine so kleine Menge einer löslichen Substanz aus, dass es mir kaum möglich war, sie zu bestimmen; es ist diess ohne Zweifel die Substanz, die Tiedmann und Gmelin mit dem Ptyalin verglichen haben,

Der so mit Wasser ausgesüsste Schleim gab nach dem Einäschern einen gelblichen, aus phosphorsaurem Kalk und ein wenig Eisenoxyd bestehenden Rückstand.

Schüttelte man Alkohol mit dem oben beschriebenen Rückstande, so gab er beim Abdampfen eine ziemlich beträchtliche

Menge einer krystallinischen Masse, die noch immer Lackmus schwach röthete. Sie bestand beinahe ganz aus Chlornatrium, einer kleinen Menge thierischer Substanz, welche durch wasserfreien Alkohol nicht ausgezogen worden war, und aus Spuren von phosphorsaurem Kalk und Chlorkalium.

Ueberhaupt enthielt der in Rede stehende Magensaft folgende Substanzen:

1) Freie Salzsäure in merklicher Menge;
2) Salzsaures Ammoniak;
3) Chlornatrium in ziemlich grosser Menge;
4) Chlorcalcium;
5) Eisenchlorür;
6) Chlorcalcium, nur Spuren;
7) Salzsaure Magnesia;
8) Farbloses Oel, von scharfem Geschmack;
9) Thierische Substanz, löslich in Wasser und Alkohol, in ziemlich beträchtlicher Menge;
10) Thierische Substanz, löslich in schwachen Säuren;
11) Thierische Substanz, löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol (Gmelin's Speichelstoff);
12) Schleim;
13) Phosphorsauren Kalk.

Die angeführten Resultate lassen keinen Zweifel, dass der Magen, wenn er durch fremde Körper, oder durch Nahrungsmittel gereizt ist, die merkwürdige Eigenschaft hat, eine grosse Menge freier Salzsäure abzusondern, was die Beobachtungen von Prout, Tiedmann und Gmelin bestätigt, und zu gleicher Zeit beweist, dass Spallanzani gute Gründe hatte, dem Magensafte ausgezeichnete antiseptische und auflösende Eigenschaften zuzuschreiben, obschon er die Ursache davon nicht kannte. In der That überzeugte sich dieser berühmte Naturforscher, dass in Röhren eingeschlossene Knochen, welche er Falken, Eulen, Nattern u. s. w. verschlucken liess, sich darin ohne zu erweichen, Schicht für Schicht lösen, bis der Magensaft, allmählig bis zur letzten Schicht gelangend, sie wie die andern verschwinden lässt, ein Umstand, der ohne die geringste Schwierigkeit durch die Anwesenheit der freien Salzsäure in dem Magensafte erklärt wird. Indessen scheint es

dass dieser letztere alle Mal eine wirkliche Auflösung der

Nahrungsmittel bewirkt, wie viele Physiologen, und unter diesen **Tiedmann** und **Gmelin** der Meinung gewesen sind; denn Herr **Blondelot** zeigte mir künstliche Verdauungsversuche, die er bei der Temperatur des menschlichen Körpers in Glasröhren mit Fleischstückchen und Magensaft, oder selbst ganz einfach mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser, angestellt hatte. In beiden Fällen hatte das Muskelfleisch seine Gestalt und ursprüngliche fasrige Textur beibehalten, zertheilte sich jedoch bei der geringsten Bewegung in eine unlösliche Masse, welche vollkommen ähnlich und übereinstimmend mit dem Chymus des Magens war. Es ist diess also nichts als eine einfache Zertheilung, um mich des Ausdrucks von **Leuret** und **Lassaigne** zu bedienen.

Bei der bekannten Natur des Magensaftes, ist es nun nicht so leicht zu erklären, wie ein Granat, welchen **Spallanzani** einer Taube verschlucken liess, seine Form verändern konnte. Noch weniger wird man begreifen, wie Bergkrystall und Agath, welche **Brugnatelli** in Glasröhren eingeschlossen in dem Magen von wälschen Hähnen verweilen liess, so angegriffen wurden, dass sie zwölf bis vierzehn Gran ihres Gewichts verloren.

Uebrigens verdient diese Beobachtung wiederholt zu werden. Bestätigt sie sich, so wird man wohl annehmen müssen, dass der Magensaft der Hühnerarten auch Fluorwasserstoffsäure enthält.

III.

Ueber die Stärke.

(L'Institut 4ème année No. 142 und 143.)

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie theilte Herr **Guérin-Varry** Folgendes aus einer Abhandlung über die Stärke aus Kartoffeln mit:

Der Verf. theilt seine Arbeit in zwei Theile; im ersten untersucht er, welches die organischen Substanzen sind, die die aus Kartoffeln mit destillirtem Wasser bereitete Stärke begleiten, und handelt unter andern die Aufgabe ab, welche von der mit der Prüfung der verschiedenen Arbeiten über die Stärke beauftragten Commission der Akademie aufgegeben sind. Der zweite Theil enthält die unmittelbare Analyse der Stärke, so

wie die Elementaranalysen dieser Substanz, des Amidins, des Hüllenamideins, des löslichen Amideins, und der im Wasser unlöslichen und sich mit Jod nicht mehr bläuenden Hüllen.

I. Theil. In seiner ersten Abhandlung über die Stärke (s. L'Institut No. 105) hatte Herr Guérin dargethan, dass die mit destillirtem Wasser aus Kartoffeln bereitete Stärke, ausser Chlorophyll und einer wachsartigen Substanz keine fremdartigen organischen Substanzen enthielte. Herr Payen behauptete dagegen, dass ausser mehreren unorganischen Körpern, ein schon gebildetes flüchtiges Oel darin vorkomme. Derselbe Chemiker behauptete auch, dass alle Kartoffelstärke, welche er untersucht habe, geröthetes Lackmuspapier wieder blau färbte, und kohlensauren Kalk enthielte. In dieser Abhandlung zeigt Herr Guérin: 1) dass die von Herrn Payen der Stärke zugeschriebene alkalische Eigenschaft, von dem zum Aussüssen angewendeten Wasser herrührt; 2) dass das flüchtige Oel nicht schon gebildet in den Hüllen der Stärke vorkommt und bemerkt, dass die Herren Dubrunfaut und Beudant sich überzeugt haben, dass es erst während der weinigen Gährung des Stärkekleisters entsteht.

Er untersucht dann das Dextrinbrod, das nach Herrn Payen schmackhafter und leichter zu verdauen ist, als das aus ganzer Stärke gemachte Brod, und stimmt diesem Chemiker bei, dass es schmackhafter ist, als das, welches man aus Kartoffelstärke macht; nach ihm ist der Grund davon der, dass man immer in dem ersterem eine gewisse Menge Zucker findet, der theils von der zur Bereitung des Dextrins angewendeten, gekeimten Gerste herrührt, theils von der Einwirkung der Diastase auf den Stärkekleister, während die Kartoffelstärke keine zuckerartigen Substanzen enthält. Diess rührt jedoch weder, wie es Herr Payen glaubt, davon her, dass das eine dieser Brode frei von Hüllen ist, während das andere solche enthält, weil nach den Versuchen des Verf. diese Hüllen geschmacklos und frei von flüchtigem Oele sind; übrigens kann das Dextrin dem Brode keinen angenehmen Geschmack geben, denn nach Herrn Payen ist es geschmacklos. Was die Verdauung anlangt, so kann man nicht behaupten, dass das aus Stärke gemachte Brod weniger leicht zu verdauen wäre, als solches, welches von den Hüllen befreit ist. Giebt man selbst mit Hrn.

yen zu, dass die letzteren schwerer zu verdauen sind, als rke, welche davon gereinigt ist, so würden sie doch eine merkliche Wirkung haben müssen, weil nach der letzteren beit dieses Chemikers, kaum Spuren von den Hüllen mit in Stärke übergeht.

Nachdem Herr Guérin ferner gezeigt hat, dass der Preis Dextrinbrodes, des Dextrins und des Dextrinsyrups höher d, als die Producte, welche sie ersetzen sollten, fügt er zu, dass die Künste durch diese Entdeckung nichts gewon- haben, und dass die meisten Personen, welche sich mit hen Industriezweigen abgäben, beträchtliche Summen verlo- hätten. Herr Guérin löst darauf mehrere Aufgaben und angt zu folgenden Schlüssen:

1) Jod verhält sich zu der Stärke ganz so in luftfreiem, e in lufthaltigem Wasser.

2) Wird Stärke allein mit reinem oder salzigem Wasser einem verschlossenen Destillirapparat erhitzt, so giebt sie ein stillat, das durch Jod nicht gebläuet wird.

3) Behandelt man Stärke mit Diastase und Wasser in ei- m Destillirapparate, der Luft enthält, oder nicht, so giebt sie n flüssiges Destillat, das sich nicht mit Jod blau färbt.

4) Wurde Stärke allein oder mit Wasser 48 Stunden lang ier Temperatur von 45 bis 46° ausgesetzt, so entwickelte sich eder Kohlensäure noch Essigsäure, und sie schien sich auch ter dem Mikroskope betrachtet, nicht verändert zu haben. geht hieraus hervor, dass das Vermögen zu keimen, wel- es die Körner gewisser Cerealien verlieren, selbst wenn sie nur ige Stunden lang in einem feuchten Boden, dessen Tempera- 45° ist, gelegen haben, nicht grösstentheils der Verände- ng zugeschrieben werden kann, welche nach der Ansicht der rren Colin und Edwards die reine und feuchte Stärke er- den soll.

5) Behandelt man Stärke mit Schwefelsäure, so wie es ussure angiebt, so erhält man keine krystallisirbare Ver- dung.

II. Theil. Nachdem der Verfasser die Kartoffelstärke mit kohol und Wasser behandelt hat, um das Chlorophyll und die chsähnliche Substanz, welche sie enthält, auszuziehen, kommt zur unmittelbaren Analyse. Reibt man diese Substanz so

lange mit Wasser von 0° zusammen, bis dasselbe nichts mehr daraus auszieht, so hinterlässt das im luftleeren Raume abgedampfte Wasser einen Rückstand, der

61,71 Amidin
38,29 lösliches Amidein enthält.
100,00.

Wurde der mit Wasser von 0° ausgelaugte Theil mit siedendem Wasser behandelt, so gab er eine Flüssigkeit, die nach dem Filtriren und Abdampfen bis zur Trockne im luftleeren Raume, enthielt:

Amidin . . .	60,31
Lösliches Amidein	39,69
	100,00.

Der in siedendem Wasser unlösliche Theil betrug bis 2,1 p. C. von der Stärke. Herr Guérin bemerkt dabei, dass diese Analyse mit der übereinstimmt, welche er in seiner ersten Abhandlung über die Stärke angegeben hat.

Vergleicht man die bei der Temperatur des schmelzenden Schnees und der des siedenden Wassers erhaltenen Resultate unter einander, so sieht man, dass Wasser von 100° ebenso auf die Stärke wirkt, wie solches von 0°. Da man nun bis jetzt noch keine Substanz kennt, die durch die blosse Einwirkung des Wassers von 0° in mehrere verschiedene Producte umgewandelt würde (ausgenommen das salpetersaure Wismuth, und andere analoge Producte), so schliesst der Verfasser daraus, dass das siedende Wasser die Stärke nicht in Amidin und lösliches Amidein umwandelt, wie man nach den verschiedenen Modificationen glauben könnte, welche das Wasser und die Wärme in der Beschaffenheit mehrerer organischer Producte hervorbringen.

Die oben erwähnten Resultate führen zu folgender Zusammensetzung:

Hüllenamidein	2,12
Lösliches Amidein . .	38,13
Amidin	59,75
	100,00.

Herr Guérin fand ferner, dass bei einer Temperatur von — 20° das lösliche Amidein nicht vollständig von dem Amidin geschieden wird. Die zahlreichen Elementaranalysen der Stärke, des Hüllen- und des löslichen Amideins, welches bei 135°

luftleeren Raume getrocknet war, und die Analyse des bei 50° im luftleeren Raume getrockneten Amidins liessen ihm diese bstanzen folgendermaassen darstellen: Stärke $= C_{17}\ H_{20}\ O_{10}$; midin $= C_{10}\ H_{10}\ O_6$; Hüllenamidein = lösliches Amidein = $H_{10}\ O_4$.

Welches giebt:

$$C_{17}\ H_{20}\ O_{10} = C_{10}\ H_{10}\ O_6 + C_7\ H_{10}\ O_4$$

Stärke = Amidin + die beiden Amidein.

Aus diesen Atomenzahlen geht hervor, dass die Stärke hlenstoff + Wasser; das Amidin Kohlenstoff + Wasser + uerstoff entspricht; dass endlich das Amidein durch Kohlenff, Wasser und Wasserstoff ausgedrückt werden kann. Da ist zu bemerken, dass der Sauerstoff, welchen das Amidin hr enthält, gerade so viel beträgt, um mit den zwei Atomen asserstoff, welche das Amidein mehr enthält, Wasser zu den.

Die vorige Uebereinstimmung dient auch zur wechselseien Controlle der unmittelbaren Analyse der Stärke. Berecht man, wie viel 100 Theile Stärke Amidin, lösliches Amin und Hüllenamidein enthalten, so findet man:

Amidin	58,85
Lösl. und Hüllenamidein .	41,15
	100,00.

Bei der früheren Analyse erhielt man:

Amidin	59,75
Lösl. und Hüllenamidein .	40,25
	100,00.

Die beiden Resultate stimmen auf eine Art überein, wie es dergleichen Versuchen nur zu erwarten ist.

Herr Guérin hat ferner dargethan, dass die Diastase das sserhaltige Hüllenamidein und das lösliche Amidein in einen ckerartigen Stoff, und in eine in Wasser unlösliche, mit Jod sich ht blau färbende Substanz umwandelt. Sind diese beiden Aminarten entweder unter der Luftpumpe oder in der Trockenbe getrocknet worden, so äussert die Diastase keine merkhe Wirkung auf dieselben; ebenso wirkt Schwefelsäure nur hwach auf sie ein. Der Verfasser fand, dass 100 Theile ärke 1,705 Theile einer sich mit Jod nicht mehr blaufärben-n Substanz enthält, eine Zahl, die wesentlich von 2,12 verhieden ist, und durch welche letztere das in derselben Quan-

tität Stärke enthaltene Hüllenamidein ausgedrückt wird. Diese mit Jod sich nicht mehr bläuende Substanz gab bei der Analyse:

	I. Analyse	II. Analyse
Kohlenstoff	47,71	47,68
Wasserstoff	7,09	7,11
Sauerstoff	45,20	45,21
	100,00	100,00.

Diese Analysen, verglichen mit denen des Hüllenamideins, setzen den Unterschied, der zwischen diesen beiden Substanzen Statt findet, ausser Zweifel.

Der Verfasser macht die Bemerkung, dass man hier zwei Hypothesen aufstellen könnte: nach der ersten nämlich würde man das Hüllenamidein als eine Verbindung der sich mit Jod nicht mehr blaufärbenden Hüllen, mit Amidin betrachten; nach der zweiten dagegen als einen eigenthümlichen Stoff. Giebt man aber die erstere Ansicht zu, und geht von den hier angeführten Resultaten aus, so würden 100 Theile Hüllenamidein 80,42 Theile der sich mit Jod nicht mehr bläuenden Hüllen, und 19,58 Theile Amidin enthalten; folglich würde die Elementarzusammensetzung dieses Amideins sein:

	Gewicht
Kohlenstoff	48,86
Wasserstoff	6,56
Sauerstoff	44,58
	100,00.

Ein Resultat, welches sehr von der directen Analyse des Hüllenamideins verschieden ist. Erwägt man übrigens die energische Einwirkung, welche die Diastase auf die Stärke äussert, so findet der Verfasser sich veranlasst, die erstere Hypothese zu verwerfen, und der zweiten beizupflichten.

Er schliesst seine Abhandlung mit der Bemerkung, dass die Fundamentalversuche, wie z. B. die unmittelbare Analyse der Stärke mittelst Jod bei 0° und Austrocknen im luftleeren Raume, von ihm selbst mit und vor Pelouze wiederholt worden sind.

IV.

Ueber die Korksäure und ihre Verbindungen.

(L'Institut 4ème année No. 142.)

Folgendes ist ein Auszug aus einer Abhandlung, die über esen Gegenstand von Herrn Boussingault in einer der letz- n Sitzungen der Pariser Akademie der Wissenschaften vor- lesen wurde.

Korksäure. Ihre Zusammensetzung ist nach Herrn Bussy lgende:

Trockne Säure		Wasserhaltige Säure	
C_{16}	0,612	C_{16}	0,557
H_{12}	0,076	H_{14}	0,079
O_3	0,304	O_4	0,364.

Die Analysen, die Herr Boussingault mit derselben an- stellt hat, stimmen mit diesen Resultaten vollkommen überein.

Korknaphta. Dieselbe wird dadurch erhalten, dass man ne Mischung von vier Theilen Alkohol, einem Theile Salz- ure und zwei Theilen Korksäure zusammen erhitzt. Sie ist n wenig schwerer als Wasser, von schwachem Geruche und ichst widrigem Geschmacke. Bei 230° fängt sie zu sieden an; e ist farblos, ölartig und besteht aus:

Kohlenstoff	0,627	24 Atome
Wasserstoff	0,096	22 -
Sauerstoff	0,276	4 -

Nun ist aber $C_{24}\ H_{22}\ O_4 = C_{16}\ H_{12}\ O_3 + C_8\ H_8 +$ $_2$ O; folglich lässt sich die Korknaphta unter dasselbe allge- eine Gesetz bringen, nach welchen die übrigen Naphten zu- mmengesetzt sind.

Destillationsproducte der Korksäure mit Kalk. Herr Bus- y unterwarf margarinsauren und stearinsauren Kalk der trock- n Destillation, und erhielt neutrale Verbindungen, das Marga- n und Stearon, deren Zusammensetzung wie die der Säure t, ausgenommen, dass sie etwas weniger Kohlensäure enthalten.

Mitscherlich fand, dass, wenn er Benzoësäure mit ge- ischtem Kalk in einer Retorte erhitzte, die Säure in zwei Körper erlegt wurde, in eine Kohlenwasserstoffverbindung (Benzin), nd in Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verband.

Als Herr Boussingault die Art der Einwirkung, welche ler Kalk bei einer mässigen Hitze auf die Korksäure ausüben

könnte, untersuchte, erhielt er unter andern Producten ein flüchtiges Oel, welches eine genauere Aufmerksamkeit der Chemiker verdient. Dieses Oel besitzt die Haupteigenschaften der ätherischen Oele. Es hat einen starken und aromatischen Geruch. Von den Kohlenwasserstoffverbindungen, mit welchen es ursprünglich vermischt ist, getrennt, siedet es bei 186°, und wird noch nicht fest bei — 12°. Die Analyse desselben gab:

Kohlenstoff	0,766	16 Atome
Wasserstoff	0,108	14 -
Sauerstoff	0,126	1 -

Die Dichtigkeit seiner Dämpfe, nach der Dumas'schen Methode bestimmt, war 4,392.

Vergleicht man die Formel C_{16} H_{14} O, mit der der Korksäure C_{16} H_{14} O_4, so zeigt sich eine auffallende Uebereinstimmung. Denn man sieht, dass das durch Einwirkung des Kalks, auf die Korksäure erhaltene ätherische Oel sich von dieser Säure nur durch 3 Atome Sauerstoff unterscheidet, die es weniger enthält. Setzt man dieses Oel der Luft aus, so wird es deutlich sauer, und oxydirt man es durch Salpetersäure, so verwandelt es sich leicht in Korksäure, und die Einwirkung ist anfangs sehr lebhaft. Wenn das Oel beinahe vollständig verschwunden ist, so dampft man das Ganze im Wasserbade ab, und setzt eine kleine Menge Wasser hinzu; hierbei bleibt eine weisse, leichte Substanz zurück, die aufs Filter gebracht und mit Wasser von 0° ausgesüsst wird. Getrocknet zeigt diese Substanz alle Eigenschaften der Korksäure; sie schmilzt, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Wasser von 0° ist sie kaum löslich, dagegen löst sie sich in Alkohol und noch besser in Aether, und diese Auflösungen sind sauer. Sie besteht aus:

Kohlenstoff . .	0,551
Wasserstoff . .	0,080
Sauerstoff . .	0,369.

Hieraus kann man sehen, dass das aus der Korksäure erhaltene flüchtige Oel eine gewisse Analogie mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln zeigt, welches Liebig und Wöhler als eine Wasserstoffverbindung des Radicals der Benzoësäure betrachten.

Nimmt man an, das Radical der Korksäure sei C_{16} H_{12} O, so würde auch das flüchtige Oel, dessen Formel C_{16} H_{14} O ist,

lurch C_{16} H_{12} $O + H_2$ ausgedrückt werden können, was dann ine Wasserstoffverbindung des Suberyl sein würde. Die Bildung ines, der Wasserstoffverbindung des Benzoyls analogen Körers unter den oben angegebenen Bedingungen, ist schwierig u erklären. Man sieht im Allgemeinen nur, dass eine orgaische Säure sich unter gewissen Einflüssen auf Kosten ihrer igenen Elemente reduciren, und sich auf eine solche Art verndern kann, dass das Resultat dieser Veränderung ein weniter oxydirter Körper ist, der sich seiner Natur nach dem Raical der Säure nähert.

Untersuchung des Korks. Chevreul hat den von allen n Wasser, Alkohol und Aether löslichen Substanzen befreiten Kork Suberin genannt.

Wird Aether auf Kork gegossen, so nimmt er eine blassgelbliche Farbe an. Diese Auflösung in Aether giebt beim Abampfen eine Substanz, die sich in kleinen Nadeln absetzt, und eren Verhalten das eines Harzes ist. Boussingault nennt s deshalb Korkharz. Salpetersäure wandelt es in Kleesäure nd eine wachsähnliche Masse um, und Chevreul hat diese Substanz Cerin genannt.

Das Korkharz besteht aus:

Kohlenstoff	0,824	32 Atome
Wasserstoff	0,111	26 -
Sauerstoff	0,065	1 -

Das Suberin löst sich zum Theil in den Alkalien; von Ammoiak wird es gleichfalls angegriffen, und die alkalische Auflösung vird durch Zusatz einer Säure niedergeschlagen. Dieser Niederchlag ist von tiefbrauner Farbe, und wird durch Salpetersäure in Korksäure verwandelt.

Der in den Alkalien unlösliche Theil des Suberins besteht aus Holzfaser und einer kleinen Menge Harz. Es ist sehr wahrscheinich, dass es das in Alkalien lösliche Princip ist, welches die Bilung der Korksäure aus dem Kork bedingt, und zwei Umstände estätigen diese Annahme: es entdeckte nämlich eines Theils Herr Chevreul, dass die Epidermis der Birke eine sehr grosse Menge Korksäure giebt, und Herr John fand andern Theils, dass diese Epidermis sich beinahe gänzlich in einer Kalilösung auflöst. John etzte seine Untersuchungen nicht weiter fort. Das Studium dieses n den Alkalien löslichen Princips wird den Gegenstand der nächen Abhandlung von Boussingault ausmachen.

Metallurgische Chemie.

I.

Ueber das Färben der Goldarbeiten,

von

P. Berthier.

(Annales de Chimie et de Physique. Août 1835. T. 59.)

Unter Färben des Goldes versteht man die Operation, du welche sein Feingehalt auf der Oberfläche erhöht wird, ihm die verschiedenen Nüancen oder Farben zu geben, die Käufer wünscht. Zu diesem Behufe unterwirft man derg chen Artikel nachdem sie vollkommen fertig sind, der Einw kung von zweckmässigen chemischen Agentien. Diese M bezwecken, einen Theil des in der Legirung enthaltenen l pfers und Silbers wegzunehmen, indem sie dabei verhältn mässig nur wenig Gold auflösen, so dass sich letzteres an a sichtbaren Stellen in grösserer oder geringerer Menge an häuft findet, je nachdem man die chemische Einwirkung län oder kürzere Zeit dauern lässt.

Die Fabricanten besitzen eine grosse Menge Vorschri zum Färben solcher Goldartikel; allein jetzt wird folgende gemein angewendet. Man mischt 2 Theile Salpeter, 1 T Kochsalz und 1 Theil römischen Alaun zusammen, nimmt diesem Gemeng ungefähr drei Mal so viel, als das Gewi des zu färbenden Goldartikels beträgt, und macht davon e sehr concentrirte Auflösung in siedendem Wasser; in die Auflösung, die man die Farbe nennt (la sauce), werden die A tikel gethan, und darin unter beständigem Kochen eine Z lang gelassen, und zwar von 15 bis 25 Minuten, je nach d Nüance die man hervorbringen will; darauf werden sie he ausgenommen, mit reinem Wasser abgespühlt, und die Ope

tion ist beendigt. Sie sind dann matt, aber vollkommen rein, und will man ihnen Glanz geben, so genügt es, sie zu poliren. Sie verlieren dabei ungefähr $^1/_{16}$ an Gewicht. Die Farbe nimmt aus diesen Fabricaten Kupfer, Silber und eine gewisse Menge Gold auf; man hebt sie auf, um diese Metalle wieder daraus zu gewinnen. Nach dem Gebrauche heisst sie abgesetzte Farbe. Diese Wasser setzt man bei Seite bis sie klar geworden sind, und sammelt den sich hierbei bildenden Niederschlag.

Zu der klaren Flüssigkeit wird Eisenvitriol gethan, und auch Eisenstäbe hineingestellt, wobei sich ein goldhaltiger Niederschlag (boues noires) bildet.

Durch einfaches Abgiessen wird der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, auch enthält dieser Niederschlag noch eine grosse Menge löslicher Salze; eine Probe davon bestand aus:

0,108	Wasser
0,488	löslichen Salzen
0,398	unlöslichen Substanzen
0,994.	

Der unlösliche Theil enthielt:

Basischen Alaun	0,718
Kupferchlorür	0,050
Chlorsilber	0,085
Eisenoxyd	0,140
Metallisches Gold . . .	0,00776
	1,00076.

Das Gold kam darin in sehr kleinen Theilchen vor, die Metallglanz hatten.

Der durch Eisenvitriol erhaltene Niederschlag war auch noch stark mit Salzen imprägnirt, und man fand darin:

Wasser	0,131
Lösliche Salze . . .	0,445
Unlösliche Substanzen .	0,418
	0,994.

Die unlöslichen Substanzen bestanden aus:

Eisenoxyd	0,6400
Kupferoxyd	0,2600
Metallisches Gold . . .	0,0508
Metallisches Silber . .	0,0112
	0,9620.

Das anfangs von Eisen im metallischen Zustande niedergeschlagene Kupfer hatte sich nachher vollständig wieder oxy-

dirt. Wurden diese Substanzen mit 20 Theilen Bleiglätte und 0,03 Kohle zusammengeglüht, so schmolzen sie vollständig und gaben einen Bleikönig, der bei der Cupellation 0,060 goldhaltiges Silber hinterliess. Wurden die Schlacken wieder mit 20 Theilen Glätte und 0,2 Kohle eingeschmolzen, so gaben sie einen König, der bei nochmaliger Cupellation 0,002 silberhaltiges Gold hinterliess.

Die Wardeine schmelzen jenen schwarzen Niederschlag mit einem Gemisch von Perlasche und Borax zusammen, um daraus das Gold und Silber zu gewinnen.

Ich verschaffte mir eine Farbe-Flüssigkeit, die schon gebraucht worden war, wovon man aber noch nichts ausgeschieden hatte, und die blos mit dem zum Abspühlen der Artikel angewendeten Wasser vermischt war. Von dem Niederschlage goss ich nun zuerst die Flüssigkeit ab, und süsste denselben dann vollständig aus, was lange währte, und wozu viel Wasser erforderlich war. Die abgegossene Flüssigkeit vereinigt mit den Aussüsswassern, wurde concentrirt, und zum Krystallisiren in die Kälte hingestellt; die dabei erhaltene Mutterlauge wurde nochmals zum Krystallisiren hingestellt, darauf die erhaltenen Salze mit schwachem Alkohol ausgesüsst, und die nun übriggebliebene Mutterlauge, welche grünlichgelb aussah, so wie die weingeistige Flüssigkeit abgedampft; der salzige Rückstand wog 4,5 Gr. Beim Zusammenschmelzen desselben mit 10 Gr. schwarzem Fluss und 5 Gr. Borax gab er ein kleines Goldkörnchen von 0,20 Gr. Gewicht, welches mit 0,03 Gr. Kupfer und einer Spur von Silber legirt war. Die mit Alkohol ausgesüsste salzige Masse war vollkommen weiss, und enthielt nicht eine Spur mehr von metallischen Substanzen. Die gut ausgesüssten unlöslichen Substanzen waren zähe und weiss, aber mit einigen Kohlentheilchen und Sandkörnern gemischt.

Wurden sie mit 5 Theilen Glätte und 1,50 Kohle erhitzt, so schmolzen sie sehr gut, und gaben 0,25 Blei, welches bei der Cupellation 0,0824 Gr. einer weissen Legirung von Gold und Silber hinterliess. Bei Behandlung derselben mit Salzsäure blieb ein Rückstand von 0,146 Gr., aus welchem kohlensaures Ammoniak 0,070 Chlorsilber auszog. Der nicht gelöste nur noch 0,076 wiegende Theil gab bei dem Versuche 0,040 Gold, welches noch 0,003 Silber enthielt.

Bei starkem Glühen verlieren diese Substanzen 0,46 ihres

ewichts, und bleiben pulverig; dieser Verlust rührt von Was-
er, von der mit der Thonerde verbundenen Schwefelsäure,
on Kohle und ungefähr 0,01 Chlorsilber her. Digerirt man
en Rückstand mit siedendem Wasser, so zieht diess 0,09 schwe-
felsaures Kali aus. Die vollständige Analyse giebt:

Schwefelsaures Kali . .	0,090	basischer Alaun
Schwefelsäure . . .	0,170	
Thonerde	0,335	
Gold	0,037	
Chlorsilber	0,070	
Kupferoxychlorür, Sand .	0,076	
Wasser und Kohle . .	0,222	
	1,000.	

Hiernach ist die basisch schwefelsaure Thonerde, welche
n diesen Substanzen mit dem schwefelsauren Kali verbunden
st, um den basischen Alaun zu bilden, zusammengesetzt aus:

Thonerde . . .	0,6635 —	100
Schwefelsäure . .	0,3365 —	50,7.

Daher würde das basisch schwefelsaure Salz $\bar{\ddot{A}}_3 \dddot{S}_2$ ent-
alten:

Thonerde	0,658 —	100
Schwefelsäure . . .	0,342 —	52.

Es ist augenscheinlich dieses Salz, welches sich in dem
sischen Alaun findet. Die 0,090 schwefelsaures Kali, mit
elchem er verbunden ist, enthalten 0,0405 Schwefelsäure, oder
sser ein Viertel so viel, als in der basisch schwefelsauren
onerde enthalten ist. Der basische Alaun muss also eine Zu-
mmensetzung haben, die durch die Formel $2 \bar{\ddot{A}}_3 \dddot{S}_2 + \dot{K} \dddot{S}$
sgedrückt wird. Was das Wasser anlangt, so ist es wahr-
heinlich, dass er 12 Atome desselben enthält. Digerirt man
e unlöslichen getrockneten Substanzen mit Aetzammoniak, so
st sich das Chlorsilber, und der basische Alaun wird gröss-
ntheils zersetzt. Beim Abdampfen schlägt sich das Chlorsil-
r nieder, und wenn dann die Auflösung bis zu einem ge-
issen Puncte eingedampft ist, bilden sich darin beim Erkalten
taëdrische Krystalle von gewöhnlichem Alaun. Diess rührt
genscheinlich davon her, dass die Thonerde sich in merkli-
er Menge im Aetzammoniak löst.

Die Zusammensetzung des Niederschlags von der Farbe-
üssigkeit zeigt, dass bei der Einwirkung, welche die Mi-

wirkung dieser Salze auf die in die siedende Farbe getauchte Legirung äussert, der Alaun zersetzt wird, und dass sich schwefelsaures Kali und ein grosser Theil der Schwefelsäure ausscheiden, um sich in ein unlösliches, sehr basisches Salz umzuwandeln. Die Schwefelsäure, welche der Alaun verliert, wird von dem Kali des Salpeters, und von dem, durch die freigewordene Salpetersäure in Natron verwandelten Natrium des Kochsalzes gebunden, es entbindet sich salpetrige Säure und Chlor, welche auf die Metalle wie Königswasser einwirken, sie nämlich in Chlorverbindungen umwandeln. Zwei Umstände treffen also gleichzeitig zusammen, diese Wirkung hervorzubringen, nämlich die Neigung des Alauns, sich in ein basisches Salz zu verwandeln, und die Neigung, welche die salpetersauren Salze haben, die Base der Chlorverbindungen zu oxydiren, und sich dabei selbst zu zersetzen. Wirkte jeder dieser Umstände blos allein, so würde durchaus kein Resultat daraus erfolgen; denn der Alaun wird nicht zersetzt, wenn man eine concentrirte Auflösung davon mit Salpeter, oder mit Kochsalz allein sieden lässt, und man kann selbst eine Mischung von Salpeter und Kochsalz in einem Silbertiegel vollständig schmelzen, ohne dass die geringste Entbindung eines Gases Statt findet; erhitzt man aber eine Auflösung einer Mischung von Salpeter, Kochsalz und Alaun bis zum Sieden, so entbindet sich in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit fast so weit eingedampft ist, dass sie krystallisiren will, salpetrige Säure und Chlor, und es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich im Wasser nicht wieder auflösen kann, und nichts anderes als ein basisches Doppelsalz der Thonerde ist.

Hieraus geht hervor, dass die Gegenwart der Metalle nicht ein unumgänglich nothwendiger Umstand ist, damit sich die drei Salze wechselseitig zersetzen; allein dessen ungeachtet ist es gewiss, dass sie diese Zersetzung, in Folge der grossen Verwandtschaft, welche sie zum Chlor haben, beschleunigen. Wenn die Operation des Färbens blos theilweise die Legirung anzugreifen bezweckte, um sie an solchen Stellen goldhaltiger zu machen, so würde man sich ganz einfach des hinlänglich verdünnten Königswassers bedienen können; aber es ist auch noch nöthig, dass der Gegenstand vollkommen rein aus der [illegible]e komme, ohne dass es nöthig ist, ihn zu poliren, um ihm,

venn man es wünscht, ein mattes Ansehen zu lassen; da nun las Königswasser ihn mit einem Häutchen von Chlorsilber beecken würde, welches man nicht, ohne ihn zu beschädigen, ntfernen könnte, so bezweckt das angewendete Kochsalz, diese ruste aufzulösen; da es aber, um diess zu können, als conntrirte siedende Auflösung angewendet werden muss, so würde wahrscheinlich schwer sein, die Wirkung auch des schwächn Königswassers gehörig zu regeln. Schwefelsäure zu einer ischung von Salpeter und Kochsalz gesetzt, würde gewiss gegnet sein, die Goldlegirungen zu färben, ohne sie matt zu ichen, und sie mit Chlorsilber zu bedecken; aber ihre Einrkung würde rasch und lebhaft vor sich gehen, und der und, dass man sich ihrer nicht bedient, ist wahrscheinlich r, dass es zu viel Aufmerksamkeit bedürfen würde, um die er jene Farbe zu erhalten, und zu vermeiden, dass der Abng nicht das Minimum übersteige, zu dem es gebracht wern kann. Allen diesen Uebelständen hat man durch diess von n Goldarbeitern angewendete Gemisch von Salzen vorgebeugt, d es verdient bemerkt zu werden, dass man durch blossen ıfall dahin gelangt ist, eine so gut zusammengestellte Verıdung zu entdecken, welche ihren Zweck auch so gut ercht.

Um sich von der Art der Einwirkung der Farbeflüssigkeit chenschaft zu geben, ist es nöthig zu untersuchen, wie sie h zu jedem der drei Metalle, aus denen zusammen man die ldartikel macht, einzeln genommen verhält. Ich fand dabei lgendes:

Concentrirte Farbeflüssigkeit löst bei Siedehitze leicht das ld auf, welches in der Flüssigkeit als Chlorverbindung auflöst bleibt, während sich ein Niederschlag von basischem laun bildet.

Das Silber wird noch stärker angegriffen, und in Chlorlber verwandelt, und wenn die Menge des Kochsalzes hinichend ist, löst sich diese Chlorverbindung ebenso wie das old auf; beim Erkalten jedoch scheidet sich ein Theil davon is, und verdünnt man die Flüssigkeit mit viel Wasser, so hlägt sich auch der übrige Theil daraus nieder, und die Aufsung enthält nur noch höchst unbedeutende Spuren davon.

Wird metallisches Kupfer in die siedende Farbeflüssigkeit

getaucht, so verliert es schnell seinen Glanz, wird röthli matt, und ein grosser Theil davon löst sich auf, ohne dass si etwas anderes als basischer Alaun niederschlägt. Die Flüssig keit ist bräunlich gefärbt, und alles Kupfer, welches sie au gelöst enthält, findet sich darin als Kupferchlorür; sie trü sich weder beim Erkalten, noch durch Zusatz von Wasse setzt man sie aber der Luft aus, so wird sie schnell grün, bildet sich darin ein grüner Niederschlag von Kupferoxychlori und nach kurzer Zeit ist die sämmtliche Menge des darin g bliebenen Metalls in Kupferchlorid verwandelt. Man begre jetzt sehr leicht, auf welche Weise das Farbewasser auf d legirten Goldarbeiten einwirkt; es greift nämlich die drei M talle, woraus diese Legirung besteht, an, allein nicht auf gleic mässige Weise, und es löst sich verhältnissmässig eine v grössere Menge Kupfer und Silber, als Gold, dessen Verwand schaften sehr schwach sind; es ist sogar wahrscheinlich, da die Menge des letzteren, welche man nach dem Färben in d Farbe findet, von kleinen scharfen und rauhen Erhabenheit herrührt, welche man in Folge ihrer Form stark angegriff oder sogar vollständig weggenommen findet. Was aber die vo züglichste Eigenschaft dieses Salzgemisches ausmacht, ist haup sächlich der Umstand, dass es so schwach als chemisches Age wirkt. Denn um die Metalle anzugreifen, muss die Auflösu sehr concentrirt sein, und diese Auflösungen sind in der Kä noch ohne Wirkung, und wirken selbst bei der Siedehitze n langsam und wenig lebhaft ein. In Folge dieser Eigenscha ten kann man also mittelst der Mischung dieser drei Salze, d Legirungen mehr oder weniger tief angreifen, ohne dabei G fahr zu laufen, den beabsichtigten Punct zu überschreiten, u zu grossen Abgang zu erleiden.

Zu gleicher Zeit kann man auch sehr leicht nach Belie ben diese oder jene Farbennüance hervorbringen, indem ma die Dauer der Operation darnach einrichtet. Alle zerstörend Einwirkung hört sogleich auf, sobald man die Goldarbeit aus der Farbe nimmt, oder sobald diese einige Grade unterhalb des Siedepunctes abgekühlt ist.

Ueberlässt man das Farbewasser, nach Herausnahme des Fabricats, sich selbst, giesst die über dem Niederschlage ste- hende Flüssigkeit ab, und süsst diesen ein oder zwei Mal mit

einer kleinen Menge reinen Wassers aus, so erhält man eine klare Flüssigkeit, welche beinahe alles Gold, ausserdem viel Kupfer und eine sehr merkliche Menge Chlorsilber enthält; aber der grösste Theil des letztern, welcher sich aus der Auflösung während des Erkaltens oder durch Zusatz von Wasser ausgeschieden hat, findet sich in dem Niederschlage des basischen Alauns wieder. Setzte man vor dem Abgiessen sogleich viel Wasser zur Farbe, so würden nur Spuren von Silber in der klaren Flüssigkeit zurückbleiben; und geschieht im Gegentheil das Aussüssen des Niederschlags besser, als diess gewöhnlich der Fall ist, so würde sie beinahe die ganze Menge des Goldes enthalten. Damit aber dieses Metall gänzlich in Auflösung erhalten bleibe, ist es unerlässlich, mit der grössten Sorgfalt die Berührung oder Vermischung mit organischen Substanzen zu vermeiden, welche es reduciren und mit grosser Leichtigkeit niederschlagen.

Die Art und Weise aus solchen Farbeflüssigkeiten Gold und Silber zu gewinnen, ist, wie sie allgemein im Gebrauche ist, augenscheinlich sehr mangelhaft; denn sie ist verwickelt, und liefert als Resultat mit Silber legirtes Gold, und mit Gold legirtes Silber, während es in ökonomischer Hinsicht wichtig ist, diese beiden Metalle so viel wie möglich vollständig getrennt von einander zu erhalten. Die beste Methode es zu behandeln würde darin bestehen, es unmittelbar mit einer Menge reinen Wassers zu verdünnen, die hinreichend ist, dass keine merkliche Spur von Chlorsilber mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt, dann hierzu Schwefelsäure oder Salzsäure hinzuzusezzen, um den basischen Alaun und das Kupferchlorür wieder aufzulösen, und zwar diess in solchem Verhältnisse, dass die Flüssigkeit merklich sauer bliebe. Ferner den nun blos noch mit Sand vermischten Rückstand von Chlorsilber gut auszusüssen, ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kalk u. s. w. zu reduciren, und endlich das in der klaren Flüssigkeit aufgelöst gebliebene Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxyduls, oder Kleesäure und kleesauren Alkalien, welche gegenwärtig zu sehr niedrigen Preisen im Handel vorkommen, niederzuschlagen; in jedem Falle jedoch muss man vermeiden, sich des metallischen Eisens zu bedienen, weil diess das Kupfer zugleich mit dem Golde niederschlägt.

Der Alaun ist nicht die einzige Substanz, welche zur wechselseitigen Zersetzung des Salpeters und Kochsalzes angewendet werden könnte, und ihnen die Eigenschaft giebt, die Metalle in Chlorverbindungen umzuwandeln. Alle löslichen Salze, welche schwache Basen enthalten, haben dieselbe Wirkung; so greift neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit Salpeter und Kochsalz gemischt, sehr gut die Goldlegirungen an, aber auch hier muss, wie bei dem Alaun, die Salzlösung gesättigt sein, und bis zum Sieden erhitzt werden, und es bildet sich im Verlauf der Operation ein ockerartiger Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Die einfach schwefelsaure Thonerde würde sich auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Eisenoxyd verhalten. Die Neutralsalze, wie die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Kupferoxyd, das schwefelsaure Eisenoxydul, sind nicht im Stande dieselbe Wirkung hervorzubringen, weil die starken Basen, die sie enthalten, unter solchen Verhältnissen die Bildung von basischen Salzen nicht vor sich gehen lassen. Endlich kann das reine, doppelt schwefelsaure Kali, obschon es eine sehr saure Reaction zeigt, auch nicht zur Auflösung dieser Metalle angewendet werden; es wirkt durchaus nicht, selbst dann nicht, wenn die Salzlösung so weit concentrirt ist, dass sie eben krystallisiren will, und sie beständig in vollem Sieden erhalten wird; augenscheinlich ist der Grund dieses passiven Verhaltens die starke Basicität des Kalis.

II.

Versuch einer Theorie über die Behandlung der Eisenerze in den Hohöfen, und Aufstellung mehrerer neuer Principien, welche man daraus über die Art der Wirkung der Kohle, wenn sie als reducirendes Mittel betrachtet wird, ableiten kann,

von

F. Le Play, Bergingenieur.

(L'Institut 4ème année No. 141.)

In einer Einleitung giebt Herr Le Play folgenden kurzten Abriss seiner Arbeit: Nach einer Reihe von mehrn Untersuchungen glaube ich endlich dahin gelangt zu

sein, eine vollständige Theorie der in den Hohöfen vor sich gehenden chemischen Processe geben zu können. Wenn ich mich nicht über den Werth meiner Entdeckungen täusche, kann ich jetzt unter einem neuen Gesichtspuncte eine Menge von chemischen Erscheinungen anführen, wo die Kohle als Reagens wirkt, und die Theorie der meisten metallurgischen Operationen auf neue Basen gründen. Folgendes sind kurz die erhaltenen Resultate:

Als ich gegen Ende des Jahres 1829 mehrere Hütten Norddeutschlands besuchte, wo man das metallische Zink auf die Art gewinnt, dass man in verschlossenen Gefässen eine Mischung von Kohle und Oxyd erhitzt, bemerkte ich mit Erstaunen, dass man die grössere oder geringere Innigkeit, mit der diese beiden Substanzen gemischt sind, als einen ziemlich gleichgültigen Umstand für den Erfolg der Operation betrachtete. Mehrere Versuche liessen mir keinen Zweifel, dass die innige Berührung zur Hervorbringung von metallischem Zink unnöthig sei. Ich kam also auf den Gedanken, dass die Kohle in den Fällen, wo sie reducirend wirkte, eine ganz andere Wirkung hätte, als man ihr gewöhnlich zuschreibt, und dass, statt direct auf das Metalloxyd einzuwirken, sie vielmehr blos ein Mittel wäre, Kohlenoxyd zu bilden, welches bei dieser Annahme das unmittelbar die Reduction bewirkende Agens wäre. Diese Meinung sprach ich auf das Bestimmteste in einer Abhandlung über die Zinkhütten aus, und nachdem ich hierbei angegeben hatte, dass bei der Bereitung des Zinks das Kohlenoxyd durch seine Einwirkung in verschlossenen Gefässen auf das Zinkoxyd sich in Kohlensäure verwandle, und dass anderer Seits das Kohlenoxyd beständig wieder durch die Berührung der Kohlensäure mit der in der Retorte zwar vertheilten, doch nicht innig mit dem Oxyd gemischten Kohle erzeugt würde, fügte ich noch Folgendes hinzu:

Aus dieser Ansicht geht hervor, dass die Atmosphäre von Kohlenoxyd, worin sich alle die in der Retorte enthaltenen Substanzen befinden, das Mittel ist, den Sauerstoff des Zinkoxyds auf die Kohle überzutragen. Ist diese Ansicht richtig, so würde daraus hervorgehen, dass zwei von einander getrennte Massen von Kohle und Zinkoxyd, welche in ein verschlossenes Gefäss, das aber den im Innern gebildeten Gasen einen Aus-

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Die conservative Kraft des Kreosots ist bei zeitraubenden chemischen Versuchen mit dem Harn u. dgl. zu empfehlen,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Im Verlauf medicinisch-chemischer Arbeiten über die krankhaften Veränderungen im Harn des Diabetes mellitus, gegen welche Krankheit hier Kreosot mit auffallend gutem, obschon nicht vollgültigem Erfolge angewandt worden war, wurden eine Zuckerauflösung, ein verdünnter Amylonkleister, und in Wasser aufgerührtes Mehl mit etwas Hefe versetzt, und theils ohne, theils mit Zusatz von Kreosot (4 — 6 Tropfen auf 10 — 12 Unzen) 10—15 Junitage der Luft ausgesetzt. Während die nicht kreosothaltigen Flüssigkeiten eine sehr deutliche Gährung und Säurebildung wahrnehmen liessen, gohren die kreosothaltigen nicht, und nur in der zweiten und dritten zeigte sich eine geringe saure Reaction. Diese an sich unwichtigen Versuche leiteten doch auf wichtigere, deren Resultat unter anderem war, dass Harn, gesunder und diabetischer (wahrscheinlich jeder), mit Kreosot versetzt, etwa in einem Verhältniss von vier Unzen zu 4 — 6 Tropfen, in verkorkten Gefässen (sie waren nur bis ⅔ gefasst), 6 — 8 Monate, wahrscheinlich noch viel länger, sich unverändert hält. Die saure Reaction auf Lackmus war nach dieser Zeit ebenso wie zu Anfang, und die weiteren chemischen Prüfungen zeigten keine Veränderung.

Wenn man Harn mit ⅓ — ½ Vol. Aether wiederholentlich schüttelt, erwärmt, und dann ruhig stehen lässt, so sondert sich der Aether mit einer zwischen ihm vertheilten, gelblichweissen pulpösen Masse ab, die grösstentheils Harnschleim

nit etwas Speichelstoff) ist. Ein solcher ätherhaltiger Harn
elt sich auch die obige Zeit hindurch unzersetzt, doch hatte
eine bräunlichgelbe Farbe gewonnen.

Wahrscheinlich liessen sich auch manche andre organische
lüssigkeiten durch einen geringen Kreosotzusatz vor der Zer-
tzung schützen, und zur Erleichterung der chemischen Ver-
iche mit organischen Körpern anwenden.

Seit diesen Versuchen benutze ich auch das Kreosot als
usatz zu dem gewöhnlichen Amylonkleister, einige Tropfen
if ein Pfund, um ihn in einem verkorkten, weitmündigen
lase lange Zeit vorräthig zu erhalten. Diese Versuche mö-
en sich anschliessen an die von Leuchs über den Einfluss
erschiedener Körper auf die Weingährung. *)

) *Beobachtungen an verschiedenen chemischen Gegenständen des v. Weigel'schen Nachlasses,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Der hier vor einigen Jahren im 84sten Jahre verstorbene
rof. der Chemie von Weigel hatte in beschränkten Räumen
ine grosse Menge von naturwissenschaftlichen Gegenständen
ufgesammelt, von denen einige wohl eine sehr geraume Zeit
i tiefer Ruhe beharrten; Zeit und Ruhe sind bekanntlich Um-
tände, unter welchen manche chemische und Krystallisationser-
cheinungen Statt finden, die sonst nicht geschehen, und in der
rt verdienten sie ein besonderes Studium.

1) *Beobachtung an einer Silberauflösung.*

In einer solchen, die wahrscheinlich aus früheren Pom-
ierschen Silberschillingen mit einer salzsäurehaltigen Salpeter-
äure gemacht worden war, denn sie war blau und hatte einen
bsatz von Chlorsilber, befand sich, ausser zerschnittenen un-
enntlichen Silbermünzen, ein chlorsilberweisser Schilling mit
ollkommen deutlichem Gepräge auf beiden Seiten; er liess sich
wischen den Fingern wie ein Stück feuchter Thon zerreiben,
ind war Chlorsilber. Es ist diess wohl so zu erklären, dass
ine feine Schicht der Oberfläche der Silbermünze zu einer

*) Erdmann's Journ. V. 148.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Die conservative Kraft des Kreosots ist bei zeitraubenden chemischen Versuchen mit dem Harn u. dgl. zu empfehlen*,

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Im Verlauf medicinisch-chemischer Arbeiten über die krankhaften Veränderungen im Harn des Diabetes mellitus, gegen welche Krankheit hier Kreosot mit auffallend gutem, obschon nicht vollgültigem Erfolge angewandt worden war, wurden eine Zuckerauflösung, ein verdünnter Amylonkleister, und in Wasser aufgerührtes Mehl mit etwas Hefe versetzt, und theils ohne, theils mit Zusatz von Kreosot (4 — 6 Tropfen auf 10 — 12 Unzen) 10—15 Junitage der Luft ausgesetzt. Während die nicht kreosothaltigen Flüssigkeiten eine sehr deutliche Gährung und Säurebildung wahrnehmen liessen, gohren die kreosothaltigen nicht, und nur in der zweiten und dritten zeigte sich eine geringe saure Reaction. Diese an sich unwichtigen Versuche leiteten doch auf wichtigere, deren Resultat unter anderem war, dass Harn, gesunder und diabetischer (wahrscheinlich jeder), mit Kreosot versetzt, etwa in einem Verhältniss von vier Unzen zu 4 — 6 Tropfen, in verkorkten Gefässen (sie waren nur bis $^2/_3$ gefasst), 6 — 8 Monate, wahrscheinlich noch viel länger, sich unverändert hält. Die saure Reaction auf Lackmus war nach dieser Zeit ebenso wie zu Anfang, und die weiteren chemischen Prüfungen zeigten keine Veränderung.

Wenn man Harn mit $^1/_3$ — $^1/_2$ Vol. Aether wiederholentlich schüttelt, erwärmt, und dann ruhig stehen lässt, so sondert sich der Aether mit einer zwischen ihm vertheilten, gelblichweissen pulpösen Masse ab, die grösstentheils Harnschleim

(mit etwas Speichelstoff) ist. Ein solcher ätherhaltiger Harn hielt sich auch die obige Zeit hindurch unzersetzt, doch hatte er eine bräunlichgelbe Farbe gewonnen.

Wahrscheinlich liessen sich auch manche andre organische Flüssigkeiten durch einen geringen Kreosotzusatz vor der Zersetzung schützen, und zur Erleichterung der chemischen Versuche mit organischen Körpern anwenden.

Seit diesen Versuchen benutze ich auch das Kreosot als Zusatz zu dem gewöhnlichen Amylonkleister, einige Tropfen auf ein Pfund, um ihn in einem verkorkten, weitmündigen Glase lange Zeit vorräthig zu erhalten. Diese Versuche mögen sich anschliessen an die von Leuchs über den Einfluss verschiedener Körper auf die Weingährung. *)

---

2) *Beobachtungen an verschiedenen chemischen Gegenständen des v. Weigel'schen Nachlasses,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald.

Der hier vor einigen Jahren im 84sten Jahre verstorbene Prof. der Chemie von Weigel hatte in beschränkten Räumen eine grosse Menge von naturwissenschaftlichen Gegenständen aufgesammelt, von denen einige wohl eine sehr geraume Zeit in tiefer Ruhe beharrten; Zeit und Ruhe sind bekanntlich Umstände, unter welchen manche chemische und Krystallisationserscheinungen Statt finden, die sonst nicht geschehen, und in der Art verdienten sie ein besonderes Studium.

1) *Beobachtung an einer Silberauflösung.*

In einer solchen, die wahrscheinlich aus früheren Pommerschen Silberschillingen mit einer salzsäurehaltigen Salpetersäure gemacht worden war, denn sie war blau und hatte einen Absatz von Chlorsilber, befand sich, ausser zerschnittenen unkenntlichen Silbermünzen, ein chlorsilberweisser Schilling mit vollkommen deutlichem Gepräge auf beiden Seiten; er liess sich zwischen den Fingern wie ein Stück feuchter Thon zerreiben, und war Chlorsilber. Es ist diess wohl so zu erklären, dass eine feine Schicht der Oberfläche der Silbermünze zu einer

*) Erdmann's Journ. V. 148.

Kruste von Chlorsilber wurde, welche die weitere Auflösung sehr verlangsamte, und in der grossen Ruhe veranlasste, dass in den kleinen des Silbers entleerten Raum sogleich das aus ihm gebildete Antheilchen Chlorsilber nachrückte. Also eine Art Epigenese von Silber in Chlorsilber.

2) Beobachtung an einer gebräunten und nach schwefeliger Säure riechenden Schwefelsäure.

In dieser fand sich ein Häufchen in der Flüssigkeit durchsichtiger, ½ — 1″ langer, ½ — ⅔‴ breiter prismatischer Krystalle. Sowie sie aus der Flüssigkeit genommen worden waren, wurden sie trübe und weiss, noch mehr, wenn sie mit Wasser abgespült wurden; in kochendem Wasser zerfielen sie sofort zu einem weissen Pulver. Zwischen den Fingern liessen sie sich mit der grössten Leichtigkeit verreiben. Die mit ihnen angestellte Prüfung zeigte, dass sie neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul waren; es zeigten sich auch in der entleerten Flasche Quecksilberkügelchen, so dass es keinem Zweifel unterlag, dass es eine zur Entwickelung von schwefeliger Säure gedient habende Säure war, die übrigens nur Spuren von Quecksilbersalz aufgelöst enthielt, welche bei reichlichem Wasserzusatz niederfielen. Die Quecksilbertheilchen hatten wohl das aufgelöste Quecksilberoxydsulphat reducirt zu Oxydulsalz, doch wäre es auch möglich, dass die in der gewöhnlichen Temperatur noch sehr langsam fort entwickelten Antheile von schwefeliger Säure die Reduction bewirkt hätten. Das Oxydulsalz fiel wohl pulverig nieder, und wurde in der langen Zeit und Ruhe zu lockeren Krystallen, welche durch die interponirte Säure durchsichtig erschienen.

3) Aus einer mit Aether versetzten Goldauflösung hatte sich das Gold als eine compacte Masse niedergeschlagen, und die Form des Bodens des Gefässes angenommen. Der Aether war gänzlich zersetzt.

---

3) *Ueber einen einfachen Extractionsapparat zur Analyse organischer Substanzen,*

vom

Prof. Hünefeld zu Greifswald

Zur successiven Ausziehung organischer Substanzen mit

ser, Weingeist, Aether, Terpenthinöl, Salzsäure und Al-
habe ich mich folgender Methode bedient: Ein Gewichts-
der gröblich gepülverten oder sonst zerkleinerten trocknen
tanz bringt man in eine Glasröhre von 1 — 2 Fuss Länge
3/4 — 1 Zoll Durchmesser, nachdem man sie unten mit ei-
Stückchen Mousselin geschlossen hat; sollte die Substanz
eich oder während der Extraction durch zu feinen Pul-
ustand, oder starke Zähigkeit den Durchgang der obigen
sigkeiten hindern können, so vertheilt man eine Parthie erb-
rosser kantiger Quarzstücken zwischen sie. Die obere Oeff-
g ist durch einen Kork geschlossen, in welchen eine, unter
n ziemlich spitzen Winkel gekrümmte Glasröhre, luftdicht
ündet, welche weiter mit einem kleinen Kolben, mittelst
s durchbohrten Korks in Verbindung steht. Zwischen je-
Glasröhre und dem Kolbenhalse kann man einen passend
eschnittenen langen Kork anbringen, damit die gekrümmte
röhre nur wenig zu tragen habe. Um die lange Glasröhre
t ein doppelter Cylinder von, mit Boraxauflösung bestriche-
Holz oder Pappe; den äussern füllt man mit Werg, Heck-
Haar u. dgl., der innere nimmt den bis 40° — 80° erhitz-
Sand auf, den man nach dem Erkalten durch eine Oeffnung
essen lassen kann. Man könnte auch die Glasröhre mit
i, im Querdurchschnitt halbmondförmigen Blechhüllen um-
en, deren untere Enden zur Seite abgehen, fast genau zu-
nenstossen, etwa in der Form einer Kugel, um von dieser
mittelst einer Lampe, das in den Blechhüllen befindliche
sser beliebig zu erhitzen. Man steckt die Extractionsröhre
ht ganz luftdicht) durch den Kork des Auffangungsgefässes
sche, Kolben u. dgl.), durch dessen Kork noch ein feines
rchen nach aussen geht, giesst dann die Flüssigkeit oben
kalt oder heiss, und verfährt dann wie mit dem mikroche-
chen Extractionsapparat Döbereiner's. Man lässt dann
der Anwendung von Wasser, Weingeist, Aether, Terpen-
öl und Salzsäure, die Dämpfe derselben, welche man in dem
bchen mittelst der Weingeistlampe erzeugt, auf die Extrac-
ssäule wirken, um das kalte Extract auszupressen, und soll
Ausziehung heiss geschehen, wie sie gewöhnlich ange-
ndt wird, so lässt man die Dämpfe auf die heiss getränkte und
ch den heissen Sand beliebig zu temperirende Substanz auflö-

einer offenen Flasche das Filtrat stehen gelassen worden. Die Flüssigkeit war erst grünlichbraun, dann braun, endlich braunschwarz geworden, und hatte eine ziemliche Menge eines schwärzlichbraunen Pulvers abgesetzt, worauf sie wieder klar und gelbbraun geworden war. In einem harten Winter hatte sich auf die schwarze Masse eine Partie glänzender, schuppiger Krystalle abgesetzt, die denen der Boraxsäure glichen; sie wurden herausgenommen, zwischen Fliesspapier gedrückt, und durch gelindes Abspülen gereinigt. Sie verhielten sich folgendermaassen: sie waren luftbeständig, auf einem Platinblech erhitzt, schmolzen sie zuerst, wurden dann bräunlich und beinahe schwarz, pöserten auf unter einem brenzlich säuerlichen Geruch, und entflammten sich; Wasser und Weingeist lösten das Salz leicht auf. Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelte sich Salzsäure; mit Salzsäure versetzt, trübte sich die Auflösung, und liess ein weisses Pulver fallen, welches im Wesentlichen die Eigenschaften der Ellagsäure hatte; die abgedampfte Flüssigkeit hinterliess salzsauren Kalk; Eisenoxydulsulphat bewirkte in des fraglichen Salzes Auflösung eine gelblichweisse Fällung. Ich halte das Salz für ein Doppelsalz aus ellagsaurem Kalk und Chlorcalcium, analog dem aus Kalkacetat und Chlorcalcium. Die geringe Menge des Salzes gestattete keine ausführlichere Untersuchung; auch war jener braunschwarze Absatz unbeachtet geblieben; ich vermuthe, dass er Metagallussäure enthalten habe; wahrscheinlich giebt es eine Reihe von organischen Zersetzungsproducten durch höhere Temperatur, die denen der Gährung, Fäulniss u. s. w. gleich oder doch sehr ähnlich sind; dahin gehört namentlich der Moder.

2) *Zur Chemie der Pyrophore.*

a) Wenn man Bleizucker in einem Steinkruge, welcher mit einem krummen Rohr versehen ist, um die Dämpfe des Brenzessigs abzuleiten und aufzufangen, allmählig erhitzt, die Zersetzung unterbricht, so dass noch etwas unzerstörter Bleizukker in der grauweissen Masse zurückbleibt, und dann nach dem Erkalten des Gefässes, dasselbe zertrümmert, so fängt der Rückstand sogleich an zu glühen, und verglimmt zu gelbem Bleioxyd. Der Bleizucker war rein, war namentlich nicht kali- oder natronhaltig. Zur Theorie der Pyrophore ist die Bestäti-

gung einer Erscheinung, welche schon **Proust** mittheilte (s. **Leop. Gmelin's** Chem. II.) vielleicht nicht ganz nutzlos.

b) Wenn man in wärmeren Sommertagen oder in einem Zimmer, dessen Temperatur 16 — 20° R. ist, Phosphor in ein Filtrum von (gröberem) weissem Fliesspapier locker einwickelt so entzündet er sich in der Regel in einigen Minuten. Noch auffallender ist die Entzündung des Phosphors bei einer Temperatur des Zimmers von 12 — 14° R., wenn man den Versuch so anstellt, dass man ein Stückchen Phosphor mit frischen Schnittflächen auf ein Filter von jenem Papier legt, und dieses mit einer Zange ruhig in der Luft hält; der Phosphor entzündet sich nach einigen Minuten, und spritzt leicht um sich. Da ich keine Zange anwandte, so lief der Versuch für mich so unglücklich ab, dass ich mir beide Hände heftig verbrannte. Das ruhige Halten, das Papier bedingen die Concentration der Wärme, welche theils durch die partielle Säuerung, theils die Verbindung der gebildeten Säure mit der Luftfeuchtigkeit producirt wird. Man sieht, wenn man den Versuch beleuchtet, ihn bei Licht anstellt, ganz deutlich, wie die scharfen Schnittkanten des Phosphorstücks sich abrunden, dann erglänzen, und ganz oberflächlich flüssig werden, und darauf sich entzünden. Einer meiner Zuhörer musste einmal ein auf einem Filter liegendes Stückchen Phosphor auf den Hof tragen, wo es mit Kalichlorat detonirt werden sollte; der Phosphor sollte eben auf die Bank gelegt werden, als er sich entzündete, und den Träger heftig verletzte. Diese Erscheinung hatte mich zu obigem Versuch geführt. Gegen den Schmerz des Phosphorbrandes ist der Umschlag von Schabsel von Kartoffeln sehr wohlthuend.

3) *Zur Chemie der indifferenten Pflanzenstoffe.*

Wenn man getrocknetes Kraut von *Melampyrum nemorosum* mit Wasser kocht, das Decoct filtrirt, im Wasserbade eindampft, so erhält man ein so salzreiches Extract, dass sich eine schmierig-krystallinische Masse und salzige Blätter auf der Oberfläche bilden, und schon mittelst Pressens zwischen Fliesspapier eine gelblichweisse krystallinische salzartige Masse erhalten werden kann. Diese wurde in Wasser aufgelöst, durch Kohlenpulver entfärbt, was fast vollkommen geschah, das heisse

Filtrat wurde evaporirt, und in die Kälte gestellt: es schied sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, was durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser u. s. w. gereinigt wurde, es hatte einen schwach süssen Geschmack, verbrannte leicht ohne Rückstand. Was in dem Wasser aufgelöst blieb, gab beim Verdampfen eine weisse krystallisirbare Masse, deren Auflösung sich folgendermaassen verhielt: Quecksilberoxydulnitrat wurde reichlich weiss gefällt, salpetersaures Silber nur gering, und die Trübung löste sich in Salpetersäure auf. Hydrothionkali, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorplatin, Bleiacetat verhielten sich indifferent, ebenso die Reactionspapiere.

Die verdampfte Auflösung hinterliess einen weissen krystallinischen Körper, der bis auf eine geringe Menge Asche, welche alkalisch reagirte, aber nicht Kalk enthielt, verbrannte. Zur Zeit des Melampyrum nemorosum werde ich den Gegenstand weiter verfolgen, und darüber Bericht erstatten.

4) *Zur Darstellung der farbigen Weingeistflammen.*

Vor längerer Zeit führte ich an, dass die Strontianspiritusflamme recht schön gerathe, wenn die Auflösung auf ein Bäuschchen Amianth (Asbest) gegossen, und dann entzündet werde. Noch bequemer und schöner ist der Collegienversuch, wenn man die Asbestfäden zu einem Docht macht, das eine Ende in eine Glasröhre steckt, damit es ein vorräthiges Utensil werde, das andre fächerartig entfaltet, und gegen die Weingeistlampe des Aeolipils hält. Man kann zugleich zeigen, wie das Farbige nach dem Innern der Flamme verschwindet, nach dem Rande hin wieder zum Vorschein kommt, wie es auch hier bei völliger Trockenheit aufhört, aber beim Benetzen wiederkehrt. Auch die übrigen farbigen Flammen lassen sich so recht bequem und schön zeigen. Diese Methode dürfte auch die weitere wissenschaftliche Untersuchung der farbigen Flammen erleichtern. Gern gebe ich zu, dass die bunten Weingeistflammen nach der Vorschrift von Dr. M. Meyer imposanter sind. Vergl. Erdm. Journ. XVI. p. 437.

5) *Moschusgeruch bei der Kermesbereitung.*

Behufs einer Demonstration der Kermesbereitung bei meinen Vorlesungen, wurde ein Gemenge von Spiessglanz, Na-

›ncarbonat und (gewöhnlichem Stangen-) Schwefel, nach dem der preuss. Pharmacie verzeichneten Verhältniss, zusammenschmolzen, was jedoch nicht vollkommen bewirkt wurde. Die ıflösung dieser Masse roch nach dem Filtriren sehr merklich ıch Moschus, der durchaus nicht etwa von aussen kommen ›nnte. Es glückte nicht, diesen Geruch wieder hervorzuingen.

6) Zur Chemie des Arseniks.

Wenn ich mich recht erinnere, hat vor kurzem Pfaff angegeben, dass Schwefelarsenik durch kochendes Wasser allählig zerlegt werde, Schwefelwasserstoffgas entwickle, und senige Säure an das Wasser abtrete. Diess ist ganz richtig, ›er schon Decourdemanche hat dieses beobachtet und bechtet, s. Fechn. Rep. d. anorg. Chem. Suppl. I. p. 53; ich ıbe gefunden, dass diese Veränderung, im Uebrigen eine sehr schränkte, sowohl die natürliche als künstliche, sowohl die ıf nassem als trocknem Wege dargestellte, vollkommen auswaschene Verbindung trifft, und hege die Meinung, dass mit eser Zersetzbarkeit die Giftigkeit des sonst unauflöslichen Schwelarseniks in Beziehung steht; vergl. meine Chem. d. Rechtslege, p. 251.

7) Zur Chemie der Pigmente.

Wenn man frische Veilchenpetalen locker ausstreut, und ›i 16 — 40° R. unter einer Glocke mittelst Chlorcalcium trocket, darauf zu Pulver zerreibt, und dieses luftdicht verschliesst, › hat man das beste Mittel, das Veilchenpigment zu jeder Zeit ıd für immer zu haben; auch entwickelt sich aus so getrocketen Veilchen der schönste Veilchengeruch, wenn sie mit Waser zu einem dünnen Brei angerührt werden, und dieser ein urzes Weilchen gestanden hat.

---

6) Wasserdichter Holzkitt.

Die Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Geverbfleisses in Preussen enthalten in der 6. Lieferung von 1835 ›lgende von E. hohen Verwaltung für Handel, Fabrication und Bauwesen mitgetheilte Prüfung eines, vom Oberthierarzt Dorn in Nürtingen bei Stuttgart erfundenen wasserdichten Holzkitts:

Der geehrte Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses empfängt hierbei ein mit einem von dem Oberamtsthierarzt Dorn erfundenen Holzkitt wasserdicht gemachtes Gefäss. Das Resultat der damit vorgenommenen Prüfung ist folgendes:

Zuerst wurde versucht, ob sich der Kitt in kochendem Wasser lösen würde. Es wurde das Gefäss mit solchem gefüllt und beobachtet, bis das Wasser kalt wurde; allein keine Veränderung war zu bemerken. Dann trocknete man das Gefäss wieder ab und liess es, mit kaltem Wasser gefüllt, mehrere Tage lang stehen; auch hierbei wurde keine Veränderung wahrgenommen. Das Gefäss wurde hierauf vier Wochen lang auf einem geheizten Stubenofen aufbewahrt, wodurch die Reife sehr locker wurden und der Boden anfing, in der einen Fuge auswendig sich von einander zu spalten. Als demnächst Wasser hineingegossen ward, liess es dasselbe dennoch nicht auslaufen. Es wurde sodann abermals vier Wochen hindurch der Wärme ausgesetzt, wieder einer Wasserprobe unterworfen und bewährte sich auch hierbei.

Da hiernach der Holzkitt Dorn's für ein gutes Mittel zu halten ist, hölzerne Gefässe vor dem Zerlechzen zu schüzzen, und der Erfinder sich zur Mittheilung der Bestandtheile und der Mischungsart seines Kittes, so wie des Verfahrens bei Anwendung desselben gegen ein Honorar bereit erklärte, so wurde ihm solches gewährt. Die in Folge dessen eingegangene diessfällige Beschreibung wird dem geehrten Verein zur etwanigen Benutzung überreicht.

Beschreibung der Bestandtheile und der Mischungsart des Kitts.

Man kocht 8 Loth thierischen Leim mit einem Schoppen (oder 1/4 Maass) Quell- oder Flusswasser zu einem starken Leim, der sich, zwischen zwei Finger genommen, so dick wie Fett fühlen lässt; überhaupt von der Stärke, wie ihn der Tischler als starken Leim häufig gebraucht. Hat der Leim diese Consistenz erreicht, und ist er vollkommen aufgelöst, so werden demselben 4 1/2 Loth Leinölfirniss beigemischt, und das Ganze noch etwa 2 bis 3 Minuten unter beständigem Umrühren gekocht. Der Leinölfirniss wird auf die bekannte Weise aus altem, reinem Leinöl und 1/16 gepülverter Bleiglätte durch Kochen bereitet.

Mit dem so dargestellten noch heissen Kitt werden die Fu-
en der Dauben eines Wasserfasses, oder eines andern zu ver-
ttenden Gegenstandes, bestrichen; bei Kufen, oder andern run-
en hölzernen Wasserbehältern wird eine Daube nach der an-
ern in Reifen aufgesetzt, und die bestrichenen Fugen an ein-
ıder gedrückt. Sind alle Dauben aufgesetzt (was immer schnell
ı verrichten ist), so werden etwa vier Reife so schnell als
öglich angelegt, angetrieben und somit die Fugen fest zusam-
en gehalten. Nach 24 Stunden werden die Reife wieder et-
as losgeschlagen, und die Gurgel, in welche der Boden ein-
epasst worden, ehe dieser eingelegt wird, mit dem Kitt gut
estrichen, sodann der Boden in seine Lage gebracht. Hierauf
erden die Reife wieder stark angetrieben, und das Gefäss
sst man dann 48 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit
ilt der Boden fest, alle Reife werden abgenommen, das Ge-
ss von aussen verputzt, und neue Reife, zwei oben und zwei
nten (statt sieben Reifen) angelegt; somit ist das Gefäss fer-
g. Besser ist es, wenn, ehe der Boden eingelegt wird, die
auben innen verputzt werden, weil der Boden bei dem Ver-
ıtzen hinderlich ist. — Bei der Anwendung des Kitts auf
etäfel-Zimmerböden u. s. w. weiss der Techniker selbst, dass er
e mit dem Kitt bestrichenen Fugen, mit gewöhnlichen Leimzangen
ısammengepresst bis zum Austrocknen des Kitts halten muss.

Es ist gut, wenn der Firniss vorräthig gehalten wird, weil
er Kitt, je älter derselbe ist, desto besser wird. — Ein Haupt-
forderniss ist noch, dass zu denjenigen Gegenständen, welche
it obigem Kitt wasserdicht gemacht werden sollen, *ganz aus-
trocknetes* Holz genommen, dasselbe wenigstens noch acht
age lang in einem eingeheizten Zimmer gehalten und warm
emacht werde, ehe man es mit dem Kitt bestreicht.

---

7) *Manganreaction.*

Herr J. v. Kraskowitz bemerkte hierüber in Poggen-
orff's Annalen 1835, No. 12 Folgendes.

Oefters hatte ich käufliche Pottaschensorten sowohl als ver-
chiednerlei Arten von Seifen zu untersuchen, und bemerkte,
ass, nachdem die Pottasche im Platintiegel geschmolzen, oder
ie Seife (besonders Kaliseife) verkohlt, eingeäschert und zu

Fluss gebracht und auf die geschmolzene Salzmasse ein Tropfen verdünnter Salzsäure gesetzt worden war, derselbe sich mit einer feurig rosenrothen Aureole umgab, die aber verschwand, sobald man den Tropfen darüber gleiten liess, während sich ein neuer solcher Rand jedes Mal erzeugte, wo der Tropfen Säure an die noch trockne Salzmasse grenzte. Bei näherer Untersuchung zeigte jede Salzmasse, welche diese Erscheinung darbot, einen Mangangehalt. Die Erklärung ergiebt sich aus Mitscherlich's Untersuchungen über die Uebermangansäure.

Jedenfalls bietet diese Erscheinung ein gutes Mittel dar, in vielen Fällen die Gegenwart des Mangans ohne weitere Untersuchung nachzuweisen, indem sie ohne Zweifel auch in allen jenen Fällen anwendbar ist, wo Fossilien mit Kali, Natron oder Baryt aufgeschlossen werden und man die zusammengesinterte Masse in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wie es gewöhnlich der Fall ist.

---

8) *Chinesische Tuschlinte.*

Unter dem Namen *chinesische Tuschtinte* verkauft man in Berlin ein neues Schreibmaterial in Flaschen, deren Etikette lautet: „Non plus ultra! Chinesische Tuschtinte. Calcutta und London. Ohne Gebrauchsanweisung keine Anwendung! Hauptniederlage für Deutschland bei E. Meyer et Comp. Berlin.“

Der Hauptbestandtheil dieser Tinte ist nach Herrn Hofr. Trommsdorff's Untersuchung nichts anderes, als das im Handel vorkommende Blauholzextract.

Man kann diese Tinte nach Trommsdorff sehr einfach auf folgende Art bereiten. Man löst einen Theil des zerriebenen Blauholzextractes in 8 Th. kochendem Wasser auf, und setzt eine geringe Menge zerriebenes schwefelsaures Kupfer zu. In diesem Falle hat die Tinte einen bläulichen Schein und wird nach dem Trocknen tief schwarz, oder man setzt statt dieses Salzes eine geringe Menge Eisenchloridauflösung zu, in welchem Falle die Flüssigkeit mehr bräunlichschwarz aus der Feder fliesst. Man muss sich hüten, nicht zu viel von den metallischen Salzen zuzusetzen, weil sonst die Tinte sich absetzt,

obschon sie sich auch leicht wieder aufrühren lässt. (Archiv d. Pharm. Bd. 4. 60.)

---

9) *Tinctur zum Schwarzfärben grauer Haare.*

Zu diesem Behufe wird in öffentlichen Blättern eine Tinctur angeboten, wovon das Fläschchen über 1 Fl. kostet. Aus einer Untersuchung derselben von Herrn Hofr. Brandes ergab sich, dass sie ein alkoholischer, mit ätherischen Oelen, vorzüglich Lavendelöl, aromatisirter Auszug der grünen Schale der Wallnüsse sei. Jedenfalls ist dieses Mittel, wenn es seinen Zweck erreicht, der Gesundheit nicht nachtheilig, wie es mit andern Mitteln zu gleichem Zwecke der Fall ist.

---

10) *Einige Resultate bei der Compression von Salpetergas erhalten.*

Von

J. H. Niemann in Alfeld.

(Archiv d. Pharm. B. IV. Heft 1.)

In einer starken und weiten gebogenen Glasröhre wurde eine bedeutende Quantität concentrirte Salpetersäure mit Quecksilber in Berührung gesetzt, und um, im möglichen Falle, das Stickoxydgas in einer tropfbarflüssigen Form zu erhalten, über den beiden Körpern nur ein sehr kleiner Raum gelassen, in welchem das resultirende Gas comprimirt, recht gut einen Druck von 150 bis 200 Atmosphären auszuüben vermochte.

Als durch das entbundene Salpetergas der Druck bis zu zwei Atmosphären gestiegen war, zeigte sich der merkwürdige Umstand, dass sich der Druck nicht mehr vermehrte; ich glaubte dieses der fast noch reinen Salpetersäure zuschreiben zu müssen, da diese das Vielfache ihres Volums Salpetergas zu absorbiren vermag; als aber nach mehreren Tagen bei fortwährender Entbindung desselben der Druck noch nicht grösser war, blieb kein Zweifel, dass es ein eigenthümlicher Charakter des salpetersauren Quecksilberoxyduls sei, das Gas bei einem doppelten Atmosphärendrucke zu absorbiren, und zwar in einem ausserordentlichen Grade; der Versuch bestätigte selbige-
ich eine $1/_{10}$ Cubikzoll betragende Gasblase durch eine

Krystallisiren mit Quecksilber gesättigte Salpetersäure steigen, so verschwand sie gänzlich darin, ehe sie einen Weg von 8 Zoll zurückgelegt hatte. Nachher setzte sich die ganze Röhre voll Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls, welche nach und nach in basisches Oxydnitrat übergingen, ohne den geringsten Einfluss oder Veränderung zu äussern.

Ganz anders ist der Erfolg, lässt man Salpetersäure auf Kupfer wirken; rasch steigt der Druck, ohne dass man Absorbtion bemerkt, doch tritt hierbei ein Phänomen ein, merkwürdiger wie jenes des Quecksilbersalzes.

Als ich zum ersten Mal wieder zu der Röhre kam, in welcher sich die beiden genannten Körper befanden, fand ich bei 20 Atmosphären Druck oben auf der dunkelgrünen Kupferauflösung eine noch dunklere, fast schwarze, 2 Linien hohe Schicht eines eigenthümlichen Körpers, dessen Eigenschaften, so weit ich sie beobachten konnte, folgende waren:

Schwimmend auf der Kupfernitratlösung hatte diese Substanz, sowohl im reflectirten, wie im durchfallenden Lichte eine schwarze, sich ins Stahlgrüne neigende Farbe. Mit der Kupferauflösung geschüttelt, zertheilte sie sich in unregelmässige Flöckchen, welche sich keineswegs zu runden Kügelchen bildeten, sondern langsam auf der Oberfläche sich wieder vereinigten; in den leeren Schenkel gegossen, fiel es auf einmal hinein, wie ein Coagulum, als hätte es eine breiige Consistenz.

Das specifische Gewicht scheint 1,0 bis 1,2.

Das merkwürdigste Verhalten ist das gegen Wärme. Ich nahm den Theil der Glasröhre, wo sich diese Substanz befand, in die Hand, und setzte den leeren kurzen Schenkel derselben der freien Luft von + 6° R. Temp. aus: Tröpfchen von der herrlichsten blaugrünen Farbe rannen herab, und bildeten unten die schon beschriebene Substanz, die durch die Destillation, welche leichter als wäre es Aether gewesen, geschah, nicht im Mindesten verändert scheint. Das Auffallendste ist die Ueberführung des Kupfers, von dem jedenfalls die grüne Farbe herrührte, bei dieser niedrigen Temperatur. Den zweiten Bestandtheil zu erforschen war nicht möglich, weil diese Verbindung beim Oeffnen der Röhre verschwindet.

Ob es eine Verbindung von salpetriger Säure mit Kupfer, ausgeschieden durch Sättigung der Salpetersäure mit Kupfer,

ler des Stickoxyduls mit letzterem sei, muss ich dahin gestellt
ln lassen.

Wenn der innere Druck über 50 Atmosphären steigt, ver-
hwindet diese Substanz nach und nach gänzlich.

Die Atmosphäre ist übrigens ungefärbt. Obschon ich Röh-
en habe, in denen der innere Druck über 60 Atmosphären ist,
. h. sich so viel Salpetergas entbunden hat, dass der innen
stende Druck das 60fache des gewöhnlichen Atmosphären-
rucks ist, so zeigt sich dennoch nichts einem in tropfbarflüs-
ge Form übergegangenem Gase Analoges.

---

11) *Apparat zur Schmelzung des Bernsteins, und Gewinnung der Säure und des Oels ohne Verlust der Gefässe.*

Von

J. Bescherer,

ehrer der Naturk. am Blochmann-Vitzthum'schen Gymnasio.

(Hierzu Tab. I.)

Längere Zeit hindurch bediente man sich gläserner Re-
orten zur Schmelzung des Bernsteins und Gewinnung der sich
abei entwickelnden Educte und Producte, musste aber fast je-
es Mal nicht nur die Retorte verloren geben, sondern es wurde
uch der Rückstand, wenn nicht ganz verkohlt, doch so stark
rhitzt, dass anstatt einer braunen, in den meisten Fällen eine
raunschwarze bis schwarze Masse zum Vorschein kam. Um
owohl dem Verluste der Retorte zu entgehen, als auch eine
o viel als möglich lichtbraune Masse, nebst der Säure und dem
Oel zu erhalten, bediene ich mich eines Apparats der aus fol-
genden Theilen besteht:

Ein aus starkem Kupferblech gefertigter Cylinder a hat
einen nur wenige Zoll vom untern Ende entfernten, aus glei-
chem Material durchlöcherten Boden α, dessen Oeffnungen aber
nur $1/8$ Zoll im Durchmesser sein dürfen. Dieser dient zur
Aufnahme des Bernsteins, und kann nach der Menge, die man
auf einmal schmelzen will, mehr oder weniger lang sein, doch
nicht über 8 Zoll im Durchmesser halten, weil gegentheils der
Bernstein nur an den Seitenwänden schmilzt. Dieser Cylinder
ist ausserhalb 4 Zoll unter dem innern Boden mit einem, aus

starkem Eisenblech gefertigten Kranz β umgeben. Sein Boden von 5 Zoll Breite, und sein Rand von 4 Zoll Höhe, sind beide mit $\frac{1}{2}$ Zoll grossen Löchern versehen, und dient als Kohlenbecken. Unterhalb des Kranzes erweitert sich der Cylinder und schliesst an seinem Rande genau auf ein aus Kupferblech gefertigtes Gefäss b. Am entgegengesetzten Ende des Cylinders passt ein kupferner Deckel c, mit kurzer angelötheter Ansatzröhre γ, von gleichem Material, genau auf denselben, und letztere setzt sich in eine gläserne Röhre δ fort, die mit ihrem unter einem stumpfen Winkel gebogenen Ende sich unter die Oberfläche vorgeschlagenen Wassers in einem passenden Gefäss d verlängert.

Soll der Bernstein zur Bereitung des Bernsteinfirnisses geschmolzen werden, so wird der Cylinder mit ersterem bis oben angefüllt, mit Deckel und Untersetzgefäss verbunden, und alle Fugen mit einem Lutum aus Lehm und Gerstenspreu verstrichen, die dann noch mit einigen Lagen aus demselben Lutum, auf Leinwandstreifen gestrichen, überdeckt werden. Auf gleiche Weise verfährt man mit der gläsernen Röhre. Ist diess geschehen, so lässt man den ganzen Apparat einen Tag austrocknen, schüttet dann Kohlen auf den Kranz, und erhitzt das Ganze so lange, als sich noch Säure und Oel in der Röhre zeigen. Sollte sich die Röhre mit Säure verstopfen, was häufig eintritt, so wird man diese natürlich mit einer untergehaltenen Kohle zum Schmelzen und Herabfliessen nöthigen. Auf diese Art erhält man einen Rückstand von Bernstein, von der gewünschten braunen Farbe, der sich vollkommen in Oelen auflöst, erhält Säure und Oel und hat keinen Verlust an Gefässen.

---

12) Ueber die Gebläse mit heisser Luft.

In Bezug auf den in diesem Journal Bd. IV. S. 202 mitgetheilten Aufsatz über die Anwendung erhitzter Gebläseluft von Sobolewskoy, theilt Herr Dr. Buff in Poggendorff's Annalen 1836, No. 1 einige Bemerkungen mit. Der Herr Verf. bemerkt, dass die von Herrn Sobolewskoy ausgesprochenen Ansichten eines ziemlich allgemeinen Beifalls zu geniessen scheinen, obwohl es im Grunde keine sehr grosse Sachkenntniss erfordere, um einsehen zu können, dass in jenem Aufsatze ei-

nige an sich richtige Erfahrungssätze in eine unrichtige Verbindung gebracht worden seien.

Es hat allerdings, fährt er fort, seine Richtigkeit, dass sich in schlecht ziehenden Oefen keine sehr hohe Temperatur entwickelt; einmal weil bei schlechtem Zuge überhaupt wenig Luft mit den Kohlen in Berührung kommt, dann weil von der zugeströmten Luft der grösste Theil, indem er nicht die zu seiner vorläufigen Erwärmung erforderliche Hitze vorfindet, gar nicht zur Verbrennung gelangt.

Auf einen Hohofen angewendet, äussert dieser an der wirksamsten Stelle unverbrannte Theil des zugeströmten Windes, indem er höher steigt, eine sehr nachtheilige Wirkung; denn er verzehrt Kohle und entbindet Wärme an solchen Stellen, wo ersteres offenbarer Verlust ist, letzteres aber leicht eine Verschlackung der noch nicht reducirten Erze bewirkt.

Gut ziehende Oefen entwickeln mehr Wärme als schlecht ziehende, einmal weil bei gutem Zuge mehr Luft mit den Kohlen in Berührung kommt, zweitens weil die zuströmende Luft, welche zu einer raschen vorläufigen Erwärmung mehr Hitze vorfindet, vollständiger verzehrt wird. Besonders wegen des letzteren Grundes treten bei Hohöfen, in welche der Wind durch starke Pressung eingetrieben wird, die vorerwähnten Uebelstände weniger leicht ein.

Nun steht bei unseren Gebläsevorrichtungen in der Regel nur eine gewisse Kraft zu Gebote, so dass man die Dichte der Luft nicht vergrössern kann, ohne verhältnissmässig von der Quantität zu opfern; d. h. um mit stärkerem Drucke blasen zu können, müssen engere Düsen angesetzt werden. In so fern ist es also freilich wahr, dass bei Anwendung geringerer Luftmassen ein grösserer Effect erhalten werden kann. Allein dieser grössere Effect (nämlich die grössere Wärmeentbindung) ist weder der geringeren Masse an und für sich, noch ihrer vergrösserten Schnelligkeit an und für sich (wie Herr Sobolewskoy zu glauben scheint), sondern nur dem Umstande zuzuschreiben, dass ein gewisses eingetriebenes Quantum Luft an der wirksamsten Stelle vollständiger verzehrt wird.

Heisse Luft ist dünner als kalte von gleicher Spannung, und ungeachtet erstere eine grössere Ausflussgeschwindigkeit besitzt als letztere, so strömt doch von dieser in gleicher

Zeit und durch Oeffnungen von gleicher Weite mehr als [illegible]
jener. In der That findet man, dass viele Hüttenmänner, wel-
che durch die neuere Betriebsmethode Vortheile erlangten, wei-
tere Düsen angesetzt hatten. Die vorhin angedeutete Ursache,
warum durch grössere Schnelligkeit die Verbrennung leb[illegible]-
ger wird, fällt also hier weg; denn von der heissen Luft
kommt mit jedem einzelnen Kohlenstücke eine geringere Menge
in Berührung, als in gleicher Zeit von der kalten Luft. A[illegible]
die Vortheile der neueren Methode können nicht in der [illegible]
grösserten Schnelligkeit der heissen Luft ihren Grund hab[illegible].
Vielmehr haben wir gezeigt, dass der Nutzen einer vorläufigen
Erhitzung des Windes zu seiner Entzündungstemperatur [illegible]
gerade darin liegt, dass er alsdann einen guten Effect giebt,
selbst ohne eine grosse Geschwindigkeit zu besitzen; wir ha-
ben durch directe Versuche nachgewiesen, dass man gegen-
wärtig einen Theil der Kraft, welche sonst zur Hervorbringung
des nöthigen Drucks verwendet wurde, ersparen, oder vortheil-
hafter anwenden kann, um dem Ofen ein grösseres Luftquan-
tum zuzuführen.

Der russische Techniker hätte übrigens nicht nöthig ge-
habt, den deutschen Hüttenmännern das Geheimniss der An-
wendung des Manometers zu lehren. Der Besuch irgend ei-
ner wohl eingerichteten Eisenhütte würde ihn belehrt haben,
dass auch unsere Eisenschmelzer dieses Instrument zu schätzen
wissen und fortdauernd benutzen, dass sie abwechselnd bald
mit grösserem, bald mit geringerem Drucke, bald mit engen,
bald mit weiten Düsen blasen, je nachdem es gerade die Um-
stände erforderlich machen. Er würde aber auch gehört ha-
ben, dass, je nach der Beschaffenheit der Holzkohle, eine ge-
wisse Pressung nicht überschritten werden darf, weil sonst
durch die mechanische Gewalt des Windes die Kohlen von der
wirksamsten Stelle weggestossen und zertrümmert werden, und
dadurch der regelmässige Gang des Ofens unterbrochen wird.
Verstärkung der Pressung ist also nur bis zu einem gewissen
Grade vortheilhaft, und Herr Sobolewskoy kann versichert
sein, dass kein verständiger Hüttenmann diese Grenze auszu-
mitteln unterlassen hat.

Dennoch haben sehr unterrichtete Hüttenmänner durch heisse
Luft namhafte Vortheile erlangt.

3) *Bemerkungen über die Bildung einiger Eisenerze.*

Herr A. Kindler in Grüneberg bemerkt über diesen Ge-nstand in Poggendorff's Annalen 1836, 1 Folgendes:

Auf Sandbergen, die mit Nadelholz bewachsen sind, be-erkt man am Abhange, wo tiefer liegende Quellen Bergstürze ranlassen, folgende Erscheinung. Abgestorbene Wurzeln zie-n sich durch den mit Eisenoxyd auf der Oberfläche bedeckten iarzsand, der dadurch gelb gefärbt erscheint, und saugen das ndurch sinternde Regenwasser ein. Es wird so ein Verwe-ngsprocess begünstigt, durch welchen eine Säure gebildet erden muss, welche das Eisen als Oxyd oder Oxydul reich-h aufzulösen vermag, denn man sieht den Sand in wenig onaten völlig weiss erscheinen. Die Wirkung ist eben so auf-llend wie das Auswaschen eines gefärbten Quarzsandes mit alz oder Schwefelsäure; sie erfordert nur längere Zeit. An-ngs wird die zunächst um die Wurzel liegende Sandschicht räunlich, dann rosenroth, endlich weiss. Die Wirkung von ei-er zwei Linien dicken Wurzel erstreckt sich auf 1 bis 2 Zoll urchmesser, man sieht im Sommer ganz entfärbte Sandcylin-er, auch theilweise entfärbte. Eine starke vermodernde Wur-el, welche so gelagert liegt, dass hinreichende Wassermengen indurchfiltriren können, muss eine sehr bedeutende Sandschicht ntfärben. Wer Gelegenheit hat einmal die Beobachtung zu ma-ien, findet später dieselbe Erscheinung überall wieder, und eht bei jedem Gange in Wäldern und Gärten unter vermodern-em Laube den entfärbten Sand. Wird eine verwesende Wur-el und gefärbter Sand oft mit reinem Wasser angefeuchtet, id das abfiltrirende Wasser auf Eisengehalt geprüft, so findet ch von demselben nichts; erst nach dem Verdunsten und Aus-ehen des Rückstands ist er nachweisbar.

Steigt man von den Anhöhen herab und sucht die ersten dern der Tagquellen auf, so bemerkt man Folgendes. Das Vasser sintert langsam aus den Sandschichten hervor, die durch ne darunter liegende Lehmschicht zur Ansammlung des Was-ers sich eignen; reichliches Moos und anderer Pflanzenwuchs uchert hervor; oft fällt das Wasser von einem Blättchen auf as andere, und bietet so der Luft eine sehr grosse Oberflä-he dar. Mag es sein, dass die Einwirkung der Luft die Ver-indung des Eisens mit der organischen Säure zerlegt, eine

basische unlösliche Verbindung abscheidend, oder das die lebenden Pflanzen der organischen Säure zur Ernährung bedürfen und somit die Trennung des Eisens bewirken, kurz grosse Mengen eines gelatinösen Eisenoxydschlamms umgeben die kleinen Quellen und bedecken den Boden.

Schwellen die Quellen bei anhaltendem Regenwetter an und treten so über den gewöhnlichen Stand ihrer Wasserhöhe, so wird der ganze unterdess angesammelte Eisenoxydschlamm aufgehoben, losgespült und so fortgerissen. Dieses trübe, ganz mit dem leichten flockigen Schlamm angefüllte Wasser ergiesst sich in die benachbarten Niederungen, wenn die niedrigen Ufer des Baches es hier und da gestatten, und je nach der Beschaffenheit dieser Niederungen bilden sich abweichende Eisenoxydlager. Ist die Niederung flach, so trocknen Luft und Sonne das Wasser bald aus, und es bleibt eine nur dünne Schicht zurück, welche im halb trocknen Zustande in unregelmässige Scheiben sich trennt. Da der Rand derselben mehr der Einwirkung von Luft und Sonne ausgesetzt ist als die Mitte, so krümmt sich die Scheibe, denn der feuchtere Mittelpunct sitzt noch auf dem Boden, während der Rand schon gelöst ist. Aus der flachen Scheibe entsteht eine gekrümmte tiefe Schüssel. Der erste kräftige Windstoss reisst diese los, rollt sie über den Boden hinweg und bildet so die hohle Kugel. Auf diese Weise entsteht das Bohnenerz, das innen hohl, also leicht, oft vom Winde weit weggeführt, in der ganzen Umgegend zerstreut wird. Ist die Niederung tiefer, und erlaubt ihre Lage eine öfter wiederholte Anfüllung mit dergleichen Eisenschlammwasser, so lagert sich der Eisenschlamm reichlicher und dichter ab, und die Zeit bildet jene mächtige Lager, welche die Hohöfen Niederschlesiens und der Lausitz mit dem grössten und besten Theile der Eisenerze versorgen.

Immer liegen diese Massen näher an den Höhenzügen, welche zu ihrer Entstehung Veranlassung geben, als die Sumpf- und Wiesenerze. Diese scheinen nur da gebildet zu werden, wo nie eine Austrocknung des Bodens erfolgt. Zuweilen lagert sich diese letztere Art Erze auf den Boden von Bächen ab, die einen geringen Fall haben, so dass das Wasser zwar fortdauernd, aber langsam und spärlich über den mit Wurzeln lebender Pflanzen bedeckten Boden hinwegrollt. Es bildet dann

eichsam schwammige, aus zahllosen Zellen bestehende Massn, die mit einer so grossen Menge lebender Wasserthiere anefüllt sind, dass es den Beobachter in Erstaunen setzt.

---

14) Verbesserte Stabeisenbereitung.

Herr Karl Schafhäutel erhielt in England ein Patent if gewisse Verbesserungen in der Erzeugung von Stabeisen, odurch es möglich werden soll, auch aus dem schlechtesten oheisen gutes Stabeisen zu erzeugen. Die Methode besteht im Vesentlichen in Folgendem: $3\frac{3}{4}$ Ctr. Roheisen werden mit der ewöhnlichen Menge von Schlacke im Puddelofen eingeschmolen. Man regiert das Feuer so, dass die Flamme hell und ein genug über die fliessende Oberfläche hinziehe, um dieselbe eobachten zu können. Sodann trägt man ein feingeriebenes und rwärmtes Gemenge von $1\frac{3}{4}$ Pfd. reinem Braunstein, $3\frac{3}{4}$ Pfd. ochsalz und 10 Unzen trocknem Töpferthon, in Zwischenräumen on 1—2 Minuten, in etwa 12 Portionen zu einem halben Pfune, mittelst einer cylinderförmigen Schaufel, unter Umrühren es Eisens, in den Ofen ein. Das Metall schäumt anfangs stark uf und wird zuletzt trocken und sandartig, worauf es wie geröhnlich behandelt wird. Zu härterem, für die Stahlbereitung lienendem Eisen wird nebst einer Partie der Schlacken, welche eim Walzen abfallen, und gewöhnlichen Frischschlacken ein Gemenge angewendet, das nur halb so viel Braunstein enthält. *)

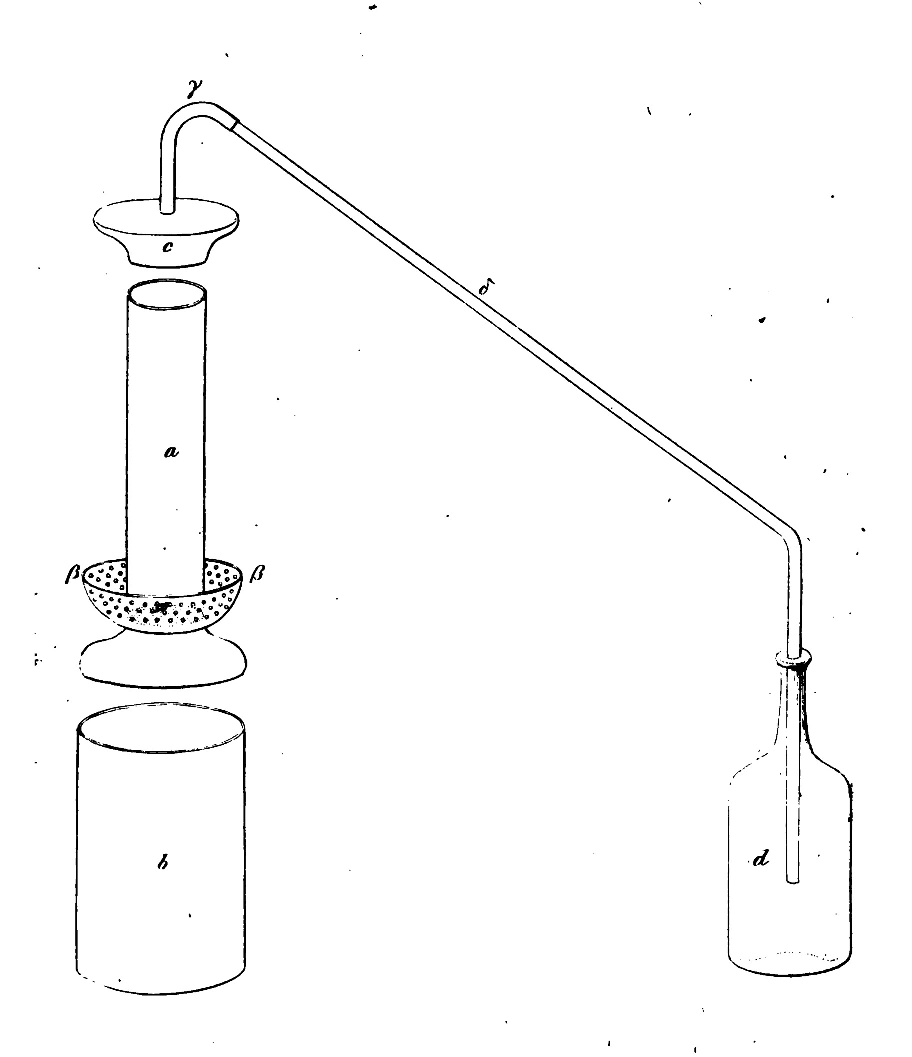
Hierzu bemerkt das polytechn. Journal Bd. 59. 317: Wir aben früher das Verfahren der Herren Schafhäutel und Böhm mitgetheilt, um die geringsten Sorten Eisenerz und äusserst schlechte Roheisensorten, welche, gefrischt, bisher nur chlechtes brüchiges Schmiedeeisen lieferten, beim Frischen in las beste zähe Stabeisen zu verwandeln. Noch ehe es bekannt vurde, dass sie sich hierzu eines Gemenges von Braunstein mit Kochsalz und Thon bedienen, womit das zu frischende Roheisen im Puddel- oder Flammofen, nachdem es in Fluss gekommen, beschickt wird, machte Hr. Dr. Engelhart in seiner Uebersetzung von Dumas's Handbuch der angewandten Chemie (Bd. IV. S. 714) den Vorschlag, beim Frischen des Eisens

*) Das Nähere s. Dingler's Journ. Bd. 59. 52.

den *Salpeter* zu versuchen, indem es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich ist, dass die dem Stabeisen so schädlichen Stoffe, nämlich Arsenik, Phosphor, Schwefel und selbst Kohlenstoff durch den Salpeter vorzugsweise vor dem Eisen gänzlich oxydirt und in arseniksaures, phosphorsaures, schwefelsaures und kohlensaures Kali verwandelt werden, weil die Anwesenheit einer so kräftigen Basis, wie das Kali ist, die benannten Stoffe gewiss eben so leicht zur Säurebildung bestimmt, wie andrerseits z. B. die Gegenwart der Kieselsäure die Eisenoxydbildung ungemein befördert. Die Frischmethode mit Salpeter hat sich bereits auch beim Heerdfrischen durch die Erfahrung als ganz vorzüglich bewährt. *) Es wurde nämlich auf $2^3/_4$ Ctr. schlechtes phosphor- und schwefelhaltiges Roheisen 1 Pfd. Salpeter, und zwar $^1/_3$ Pfd. beim ersten Rohaufbrechen, $^1/_3$ Pfd. beim zweiten Rohaufbrechen, und das letzte Drittel beim Gaaraufbrechen aufgestreut. Bei jedesmaligem Aufgeben des Salpeters wurde die Kohle sorgfältig ferne gehalten, damit der Salpeter blos mit dem Eisen in Berührung kommen konnte. Das erhaltene Stabeisen war von besonderer Güte. Der Salpeter befördert selbst das Frischen, und seine ohnediess kräftige Wirkung scheint durch Zusatz von der Hälfte seines Gewichts Kalk bei der Heerdfrischerei noch mehr erhöht zu werden, so dass dieses Eisenfrischverfahren durchaus nichts mehr zu wünschen übrig lassen wird. Ob bereits mit diesem neuen Verfahren auch Versuche im Puddelofen angestellt worden sind, wissen wir nicht; allein es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Salpeter hierbei sich gleich nützlich erweisen wird, und zwar um so mehr, da ja beim Flammofenfrischen die Umstände noch viel günstiger sind, indem der Salpeter hierbei leichter mit allen Eisentheilen in Verbindung gebracht werden kann. — Es stehen uns also jetzt zwei Methoden zu Gebote, um aus schlechten Eisenerzen gutes Schmiedeeisen darzustellen.

*) Allgemeine Zeitung vom 7. Februar 1836.

Tab. I.



F

V

Metalle.

I.

Beiträge zur Kenntniss des Nickels,

von

Otto Linné Erdmann.

I. Ueber Bucholz's Nickeloxydul.

Wir kennen mit Bestimmtheit nur zwei Oxydationsstufen des Nickels, das graue Nickeloxyd und das schwarze Hyperoxyd. Ein zweites Hyperoxyd, von grüner Farbe, soll nach Thenard durch Behandlung von Nickeloxydhydrat mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden. Thenard selbst sieht indessen seine Existenz noch nicht als hinreichend bestätigt an, und es ist die Vermuthung von Berzelius *), dass dasselbe sich vielleicht nur durch seinen Wassergehalt von dem ersten Hyperoxyde unterscheide, sehr wahrscheinlich. Das von Tuputti angegebene Suboxyd, dürfte wohl nur ein Gemenge von Metall und Oxyd sein.

Ausser diesen Oxyden aber schien nach den Versuchen von Bucholz **) noch ein Nickeloxydul zu existiren. Dasselbe soll sich bilden, wenn sublimirtes Chlornickel mit Kali oder Ammoniak zersetzt, oder wenn Nickeloxyd anhaltend mit Ammoniak gekocht wird. Bucholz beschreibt es als ein graugelbes Pulver, das sich in Ammoniak nicht auflöst, ausser bei Zutritt der Luft, wobei es in Oxyd übergehen soll. Die von Bucholz erhaltenen Resultate sind zwar von den meisten Chemikern als zweifelhaft angesehen, aber, so viel mir bekannt, nie durch directe Versuche wiederlegt worden. Ich hielt es deshalb der Mühe werth, Bucholz's Versuche zu wiederholen.

*) Lehrb. d. Chemie 3. Aufl. 3. 397.

**) Gehlen n. allg. Journ. der Chemie Bd. 2. 300.

keit wurde mit Salpetersäure sauer gemacht, und dann mit salpetersaurem Silber das Chlor als Chlorsilber gefällt. Letzteres wurde, nach dem Auswaschen, in einem Porcellantiegel geschmolzen. Sein Gewicht betrug 4,964 Gr. = 1,2245 Gr. Chlor.

Die Zusammensetzung des Chlornickels ist hiernach in 100 Theilen:

Chlor	54,675
Nickel	45,325
	100,000.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich genau der Formel Ni Ꞓl, wonach die Verbindung in 100 Theilen enthalten müsste:

Chlor . .	54,492
Nickel . .	45,508.

Wird das eingetrocknete wasserfreie Chlornickel in einer Retorte stark erhitzt, so entwickelt sich aus demselben etwas Chlor, es sublimiren sich, ohne dass eine Schmelzung eintritt, gelblichweisse, in Masse gesehen, goldgelbe, krystallinische, glänzende Schüppchen, die im Raume der Retorte umherfliegen und das Ganze geht in eine krystallinische, dem Musivgolde ähnliche Masse über, die am Boden der Retorte aufsitzt, und nur da, wo sie mit dem Glase unmittelbar in Berührung steht, einige graue Wärzchen von Nickeloxyd zeigt, während das Glas mit einem grünlichen Ueberzuge hier und da bedeckt erscheint. Die Entstehung des hier gebildeten Nickeloxyds ist indessen eben so wie die Entwicklung von Chlor, nur eine Folge der Einwirkung atmosphärischer Luft, denn in einem möglichst luftleeren Raume geschieht die Sublimation ohne Entwickelung von Chlor und ohne Bildung von Nickeloxyd. Wird das wasserfreie Chlorid dagegen an offener Luft erhitzt, so geht es allmählig unter Chlorentwickelung in ein graugrünes Pulver über, das mit kohlensaurem Natron geglüht, kein Chlor an letzteres abtritt, also blos Oxyd ist.

Unterbricht man die Sublimation, noch ehe das Ganze in die goldgelbe Masse übergegangen ist, so findet man einen Theil des Chlorids vollkommen sublimirt, und in dem noch übrigen Theile finden sich überall kleine krystallinische Theile verstreut, so dass es das Ansehen hat, als habe das Chlorid, ohne eigentliche Sublimation, diese Formänderung erlitten, was auch mit

dem Ansehen der nach Vollendung der Sublimation am Boden liegenden Masse übereinstimmt.

Indessen lässt sich das sublimirte Chlornickel in der That nochmals sublimiren, und liefert dabei einen neuen Anflug von weissen oder goldgelben Blättchen, wodurch bewiesen wird, dass das Chlornickel wirklich durchaus sublimirbar ist, wenn auch seine Dämpfe, wie es scheint, nur bei sehr hoher Temperatur bestehen können.

Das sublimirte Chlornickel wurde von Bucholz, welcher es zuerst genauer untersuchte, für die Verbindung seines Oxyduls mit Salzsäure gehalten, nach Lassaigne *) dagegen soll es Chlornickel im Maximo, dem Hyperoxyde entsprechend, sein, und auf 100 Nickel 200 Chlor enthalten, während er die Zusammensetzung des nicht sublimirten zu 90 Chlor und 100 Nickel angiebt.

Beide Angaben sind indessen unrichtig. Das Verhalten des sublimirten Chlornickels stimmt, mit der einzigen Ausnahme dass es vermöge seiner innigeren Aggregation schwerer löslich und schwerer zersetzbar ist, vollkommen mit dem des blos eingetrockneten Chlornickel überein. Es zieht an der Luft langsam Wasser an, wird feucht und färbt sich damit grün, in ausgekochtem Wasser löst es sich bei abgehaltenem Luftzutritt langsam, und erst nach einigen Tagen, mit grüner Farbe auf von Salpetersäure wird es unter Chlorentwickelung langsam zersetzt, mit Kali und Ammoniak verhält es sich, wie schon oben bemerkt, dem gewöhnlichen Chloride ganz gleich.

Die völlige Uebereinstimmung des blos eingetrockneten und des sublimirten Chlornickels wird endlich auch durch die Analyse bestätigt:

1) 0,535 Gr. des sublimirten Chlornickels wurden in Wasser gelöst und das Chlor daraus, nach Ansäuren der Fl. mit Salpetersäure, mittelst salpetersauren Silbers gefällt. Das geschmolzene Chlorsilber wog 1,161 Gr. = 0,2863 Chlor.

2) Eine ungewogene etwas feucht gewordene Menge sublimirtes Chlornickel wurde in Wasser gelöst, und das Nickeloxyd mittelst Kali gefällt. Es wog nach dem Glühen 0,463 Gr. = 0,364 Nickel. Die vom Nickeloxyde abfiltrirte Flüssigkeit

*) Annales de chimie et de phys. 21. 259.

gab mit salpetersaurem Silber 1,815 Gr. Chlorsilber = 0,44 Chlor.

Diess beträgt auf 100 Theile berechnet:

	nach 1.	nach 2.
Chlor	54,458	55,049
Nickel (aus d. Verl. berechn.)	46,542	44,951
	100,000	100,000

oder im Mittel aus beiden Analysen:

Chlor . .	54,754
Nickel . .	45,246
	100,000.

wonach dasselbe, eben so wie das eingetrocknete Chlornickel, der Formel Ni Cl = 54,492 Chlor und 45,508 Nickel entspricht.

III. Jodnickel.

Das Jodnickel ist bis jetzt noch ganz unbekannt gewesen *). Nur Lassaigne **) giebt eine kurze Beschreibung desselben, die aber durchaus nicht auf das von mir dargestellte Präparat passt.

Man kann Jodnickel theils durch directes Zusammenbringen seiner Bestandtheile, theils durch Auflösung von Nickeloxyd in Jodwasserstoffsäure und Eindampfen zur Trockne erhalten.

Auf ganze Stücken von Nickel wirkt Jod in der Wärme nicht merklich ein, erhitzt man aber pulverförmiges Nickel, wie es durch Reduction des Oxydes mit Wasserstoffgas erhalten wird, in einer Glasröhre, und leitet Joddämpfe darüber, so erhält man eine eisenschwarze, metallischglänzende, stark blättrig krystal-

*) Das dem Jodnickel entsprechende Jodkobalt ist bis jetzt ebenfalls noch nicht dargestellt worden. Ich erhielt es, indem ich pulvriges Kobalt, durch Reduction des Oxyds mit Wasserstoffgas erhalten, mit Joddämpfen in einer Röhre erhitzte, als eine graugrüne, nicht metallischglänzende Masse, die in der Hitze schmolz, ohne ein Sublimat zu geben. An der Luft zerfloss sie sehr schnell zu einer anfangs grünen, bei fortdauernder Wasseranziehung roth werdenden Flüssigkeit. Im Wasser löste sie sich mit rosenrother Farbe. Im Wasserbade trocknete die Auflösung wieder zur dunkelgrünen Masse ein, die ebenfalls an der Luft zur anfangs grünen, dann rothwerdenden Flüssigkeit zerfloss. In absolutem Alkohol löste sich das Jodkobalt mit dunkelgrüner, in verdünntem mit hellrother Farbe.

**) Annal. d. chim. et de phys. 21. 259.

linische Masse, die sich nicht schmelzbar zeigt, und die ein Gemenge von Jodnickel mit metallischem Nickel und Nickeloxyd ist, welches letztere indessen wohl nur wegen des nicht gehörig verhinderten Luftzutritts sich bildete. *) Wird dieses Gemenge in einer Röhre stark geglüht, so sublimiren sich daraus eisenschwarze, stark metallisch glänzende Blättchen, von reinem Jodnickel, welche die grösste Aehnlichkeit mit Eisenglimmer haben, sich fettig anfühlen, leicht auf der Haut ausstreichen lassen, und überhaupt, mit Ausnahme der Farbe, dem sublimirten Chlornickel sehr ähnlich sind. Wird bei dieser Sublimation die Luft ausgeschlossen, so zeigt sich nur eine Spur von Joddampf, bei Luftzutritt aber entwickelt sich Jod, und die Oberfläche des Glases färbt sich graugrün von Nickeloxyd. Das sublimirte Jodnickel wird an der Luft sehr bald feucht, und löst sich in Wasser zur grünen Flüssigkeit auf, die ganz mit der Auflösung des Nickeloxyds in Jodwasserstoffsäure übereinstimmt. In absolutem Alkohol löst es sich langsam mit blassgrüner Farbe, leichter in wasserhaltigem. Die Auflösung wird durch Siedehitze beschleunigt.

Dampft man die wässrige Auflösung des Jodnickels, sie mag nun aus wasserfreiem Jodnickel oder durch Auflösung von Nickeloxyd in Jodwasserstoffsäure bereitet sein, zur Trockne ein, so zeigt sich anfangs an den nassen Wänden des Gefässes eine braune Färbung der anhängenden Flüssigkeit, und da wo sie völlig eintrocknet, ein schwarzer, metallischglänzender Ueberzug von wasserfreiem Jodnickel, der sogleich wieder bei Zutritt von Dämpfen sich rothbraun und grün färbt, und endlich wird der Rest der Flüssigkeit, bei einer gewissen Concentration, rothbraun, was recht gut auf einem Uhrglase im Kleinen beobachtet werden kann. Setzt man dann Wasser hinzu, so tritt die grüne Farbe sogleich wieder hervor. Es gehört also diese rothbraune Farbe einem gewissen Concentrationsgrade der Auflösung des Salzes an. Dasselbe bemerkt man, wenn sublimirtes Jodnickel an die Luft auf Papier gelegt wird, es giebt erst rothe Flecke, die bei weiterer Wasseranziehung grün werden.

*) Wird sie in Wasser geworfen so löst sich aus dieser Masse Jodnickel mit grüner Farbe, und ein Gemenge von Metall und Oxyd bleibt zurück.

Die zur Trockne im Wasserbade eingedampfte Auflösung hinterlässt eine schwarze, an der Oberfläche metallischglänzende Masse, die wasserfreies Jodnickel ist, und sich nur durch ihre Form und leichtere Auflöslichkeit in Wasser, vom sublimirten unterscheidet. Wird sie im verschlossenen Raume erhitzt, so wandelt sie sich, auf ähnliche Weise wie das Chlornickel, ohne Spur von Schmelzung, gänzlich in das oben beschriebene krystallinische Sublimat um, wobei nur Spuren von Joddampf sich zeigen. Geschieht die Erhitzung aber an offner Luft, so entwickelt sich viel Jod und es bleibt bei anhaltendem Erhitzen ein graugrünes Pulver zurück, das blos Nickeloxyd, und nicht, wie man vermuthen könnte, ein basisches Salz ist, denn als 0,361 Gr. desselben, die durch Glühen von Jodnickel an offner Luft auf einem Platinschälchen erhalten waren, mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geglüht wurden, traten sie nur unwägbare Spuren von Jod an das Alkali ab.

Ich habe sowohl das sublimirte als das blos eingetrocknete Jodnickel der Analyse unterworfen, die Zusammensetzung beider aber ganz übereinstimmend gefunden.

Das Verfahren zur Zerlegung war folgendes. Das in Wasser gelöste Jodnickel, dessen Gewicht in der Regel vor dem Versuche nicht bestimmt wurde, da es beim Wägen zu leicht Feuchtigkeit anzieht, wurde in der Siedehitze mit Kali gefällt, um das Nickeloxyd abzuscheiden. Darauf wurde zur alkalischen Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd gesetzt, und nachher so viel Salpetersäure zugefügt, um die Flüssigkeit stark sauer zu machen, das Jodsilber abfiltrirt, und im Porcellantiegel geschmolzen. Versucht man umgekehrt die Flüssigkeit vor dem Zusatze des salpetersauren Silberoxyds mit Salpetersäure anzusäuren, so färbt sich die Flüssigkeit braun, es entwickelt sich deutlich Jodgeruch, und das Silbersalz vermag das Jod nicht vollständig zu fällen, wodurch Verlust an Jod entstehen kann.

1) Eine Portion ungeglühtes Jodnickel, dessen Gewicht nicht bestimmt wurde, gab Nickeloxyd 0,198 Gr. = 0,156 Gr. Nickel und 1,245 Gr. Jodsilber = 0,670 Gr. Jod.

Diess beträgt auf 100 Th. der Verbindung:

18,886	Nickel
81,144	Jod
100,000.	

2) Eine Portion sublimirtes Jodnickel gab Nickeloxyd 0,252 r. = 0,198 Nickel und 1,612 Gr. Jodsilber = 0,868 Jod der

18,574 Nickel
81,426 Jod
100,000.

3) Eine andere Portion des sublimirten Jodnickels gab Nikeloxyd 0,254 = 0,1998 Nickel und 1,707 Gr. Jodsilber = ,9193 Jod oder in 100 Theilen

17,880 Nickel
82,120 Jod
100,000.

Man sieht, dass die Zusammensetzung des sublimirten Jodckels ganz mit der des blos eingedampften übereinstimmt und ss das Jodnickel durch die Formel Ni J repräsentirt werden nn, wonach dasselbe zusammengesetzt sein müsste aus

18,95 Nickel
81,05 Jod.

Wird die wässerige Auflösung des Jodnickels bis zur Sypsdicke eingedampft, so giebt dieselbe beim Erkalten bläubgrüne prismatische Krystalle, die unregelmässig zusammenhäufte Gruppen bilden und wasserhaltiges Jodnickel sind. ese Krystalle zerfliessen an der Luft sehr schnell. Den Wasgehalt derselben bestimmte ich annährend, indem ich dieseln zwischen Löschpapier stark auspresste, und eine gewogene enge derselben im Glaskölbchen erhitzte, bis sich Spuren von ddämpfen zu zeigen begannen.

0,482 Gr. der möglichst ausgetrockneten Krystalle hinterssen nach dem Erhitzen 0,351 Gr. trocknes Jodid, wonach e krystallisirte Verbindung bestehen würde aus:

72,823 Jodnickel
27,177 Wasser

Wenn man berücksichtigt, dass den Krystallen offenbar ch Wasser mechanisch anhängen, und also der Wassergehalt was zu gross ausfallen musste, so ist es das Wahrscheinhste in demselben 6 Atome Wasser (= 25,7 p. C.) anzuhmen, obwohl das gefundene Verhältniss sich mehr dem von Atomen Wasser nähert.

IV. Jodnickel mit Nickeloxyd.

Wird eine grössere Menge der Auflösung von Jodnickel

bei starker Wärme zur Trockne eingedampft, so hinterlässt die trockne Masse beim Zerfliessen an der Luft, oder beim Auflösen in Wasser gewöhnlich eine kleine Menge einer rothbraunen, pulvrigen Substanz, und wenn diese bedeutend ist, zeigt die Flüssigkeit selbst eine mehr braungrüne Farbe statt der grasgrünen des reinen Jodids, und einen saffranartigen Geruch wie die Auflösungen des Jod. Stärke wird davon violett gefärbt. Beim vorsichtigen Abdampfen entwickelt sie einen deutlichen Jodgeruch, und hinterlässt schwarzes Jodid, das sich dann mit hellgrüner Farbe ohne Rückstand in Wasser löst, wenn die Menge gering war. Grössere Mengen geben von neuem den rothen Rückstand. Dieser rothe Absatz wird von siedendem Wasser nicht merklich verändert, aber selbst nach langem Auswaschen und Trocknen riecht dasselbe beim Liegen an der Luft immer schwach nach Jod, so dass es schwer ist, denselben von gleicher Beschaffenheit zu erhalten.

In Essigsäure ist die Substanz mit gelbgrüner Farbe auflöslich. In Salpetersäure löst sie sich mit Entwickelung von Joddämpfen, die Auflösung giebt mit Kali Nickeloxydhydrat.

In Ammoniak wird sie schmuziggrün, ohne sich merklich zu lösen. Mit Kali gekocht erleidet sie dieselbe Veränderung, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nachher den ganzen Jodgehalt. Vor dem Löthrohre mit Borax geschmolzen, giebt sie ein violettes Glas. Für sich geglüht hinterlässt sie Nickeloxyd.

Wahrscheinlich ist diese rothe Substanz eine Verbindung von Nickeloxyd mit Jodnickel, welche entsteht, indem ein Theil des Jodnickels beim Eindampfen zur Trockne, wobei zuletzt eine ziemlich hohe Temperatur angewendet werden muss, unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft zersetzt wird und Jod abgiebt. In der That bemerkt man auch, dass die Gefässe, worin man das in grossen Mengen eingedampfte Jodnickel aufbewahrt, innerlich braun von freiem Jod beschlagen. Dasselbe zersetzt sich unter verschiedenen Umständen sehr leicht, und selbst wenn man eine kleine Menge von Jodnickellösung mit etwas von der rothen Substanz in einem Platinschälchen sieden lässt, so verändert sie bisweilen plötzlich ihre Farbe und wird hellgrünlichgrau. Dampft man die Flüssigkeit vollends zur Trockne ein, und übergiesst den Rückstand mit Wasser, so löst

sich das Jodnickel mit grüner Farbe und Zurücklassung von etwas Nickeloxyd.

Auch scheint die Zusammensetzung derselben nicht immer dieselbe zu sein. In einem Versuche, den ich aus Mangel an Material nicht wiederholen konnte, gaben 0,198 Gr. in Salpetersäure aufgelöst, mit Kali gefällt und geglüht 0,083 Gr. Nikkeloxyd oder 41,8 p. C.

Ich versuchte endlich diese Verbindung künstlich hervorzubringen, was mir auch vollkommen gelang. Bringt man nämlich Jod mit der Auflösung von Jodnickel zusammen, so löst sich ersteres in reichlicher Menge mit braunrother Farbe auf, wie es in den Auflösungen einiger Chloride ebenfalls geschieht. *) Wird diese Lösung gekocht so entweicht das Jod daraus und es bleibt Jodnickel zurück, das sich ohne Rückstand mit grüner Farbe löst.

Auf geglühtes Nickeloxyd äussert diese Auflösung keine merkliche Wirkung. Wird sie dagegen mit frischgefälltem Hydrate geschüttelt und besonders damit erwärmt, so färbt sich dasselbe sogleich braunroth, und neue Mengen von Hydrat entziehen der Auflösung zuletzt ihren Gehalt an aufgelöstem Jod so gänzlich, dass sie nur noch eine gelblichgrüne Farbe zeigt.

Wird kohlensaures Nickeloxyd mit jodhaltiger Jodnickelauflösung erhitzt, so entwickelt sich daraus Kohlensäure, die man durch ihre Wirkung auf Kalkwasser erkennt, und die rothe Substanz entsteht ebenfalls, und bei Ueberschuss von kohlensaurem Salze läuft die Flüssigkeit zuletzt mit grüner Farbe ab.

Endlich kann auch durch Zusammenreiben des frischgefällten Nickelhydrats mit Jodauflösung in Alkohol die braune Verbindung erhalten werden.

Die so dargestellte braune Substanz scheint sich durchaus nicht wesentlich von der zuerst beschriebenen zu unterscheiden, nur gelang es mir nicht, sie ganz frei von überschüssigem kohlensaurem Nickel oder Hydrat zu erhalten, wenigstens entwikkelte die mit dem kohlensauren Salze und grossem Jodüberschusse bereitete, beim Uebergiessen mit Salzsäure immer noch Kohlensäure.

Im Uebrigen stimmt das Verhalten mit dem der rothen

*) Chlornickel löst indessen kein Jod auf.

Substanz aus dem Jodnickel überein. Ammoniak und Kali färben sie grün, wobei indessen ersteres sich zugleich durch Aufnahme von etwas Nickel blau färbte. Die abfiltrirten alkalischen Flüssigkeiten enthalten Jod. Mit Kleesäure gekocht erhält man kleesaures Nickeloxyd. Alkohol damit gekocht färbt sich nicht und die Substanz geht in grünes Nickeloxydhydrat über. Getrocknet bis sie nicht mehr an Gewicht verlor und im Röhrchen vor dem Löthrohre erhitzt, gab die Substanz Wasser und Joddampf und hinterliess Oxyd.

Mehrfach angestellte Analysen haben mich überzeugt, dass die Zusammensetzung dieser Substanz nicht immer gleich ist. 1,006 Gr. der, durch anhaltende Digestion von frischgefälltem Hydrat mit ganz concentrirter Auflösung von Jod in Jodnickel, im Uebermaass, bereiteten und getrockneten, wurden mit dem Vierfachen ihres Gewichts an kohlensaurem Natron geglüht. Die geglühte Masse hinterliess, als sie mit Wasser ausgezogen wurde, 0,595 Grm. gelblichgrünes Nickeloxyd (= 0,468 Nikkel). Die alkalische abfiltrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt, gab einen Niederschlag von Jodsilber, der geschmolzen 0,375 Gr. wog = 0,202 Jod.

In einem andern Versuche gaben 1,165 Gr. auf gleiche Weise bereiteter Substanz mit Kalilösung gekocht 0,683 Gr. Nikkeloxyd (0,537 Nickel und 0,389 Jodsilber = 0,2094 Jod.

Auf 100 Theile giebt diess:

nach Vers. 1.			nach Vers. 2.
59,5 Nickeloxyd	oder	24,9 Jodnickel	23,17 Jodnickel
20,2 Jod		54,7 Oxyd	52,8 Oxyd
20,3 Wasser		20,4 Wasser	24,0 Wasser

im Mittel:
24,0 Jodnickel
53,7 Nickeloxyd
22,3 Wasser.

Andere Proben der Substanz, welche jedoch weniger sorgfältig bereitet waren, und wahrscheinlich viel freies Hydrat und kohlensaures Nickel enthielten, gaben beim Glühen in einem offenen Schälchen, wobei sich Joddämpfe entwickelten:

1) aus Hydrat bereitete Substanz 72,230%; 2) aus kohlensaurer Nickellösung bereitete Substanz 65,754%.

V. Ueber eine neue Classe von Nickelsalzen.

Das Verhalten des Nickeloxyds und seiner Salze gegen
Ammoniak, ist von Tuputti *) so sorgfältig untersucht und
usführlich beschrieben worden, dass dadurch der Gegenstand
einahe völlig erschöpft zu sein schien. Indessen habe ich mich
urch eine wiederholte Untersuchung desselben überzeugt, dass
as Hauptresultat, zu welchem Tuputti's Versuche geführt
atten, unrichtig ist, und dass er die Bildung einer sehr interes-
anten Classe von Doppelsalzen, welche beim Auflösen der Nik-
elsalze in Ammoniak entstehen, gänzlich übersehen hat.

Behandelt man nämlich ein auflösliches Salz des Nickel-
xyds mit überschüssigem Ammoniak, so wird dasselbe bekannt-
ch zuerst, unter Ausscheidung von Nickeloxydhydrat, zersetzt,
is zuletzt auch das ausgeschiedene Hydrat verschwindet, und
lles zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, die Tuputti,
ach seinen Versuchen, für die Lösung eines Doppelsalzes aus
er Säure des angewendeten Salzes mit Nickeloxyd und Am-
oniak, gemengt mit Nickeloxydammoniak erklärt. Beim Zu-
ammenbringen dieser Lösung mit Alkohol scheiden sich daraus
laue oder violette Flocken ab, werden diese aber mit Wasser
ewaschen, so verwandeln sie sich nach Tuputti's Angabe
 Nickeloxydhydrat, woraus er schliesst, dass der Niederschlag
los ein Gemenge von Nickeloxydhydrat mit dem grünen Dop-
elsalze von Nickeloxyd und Ammoniak gewesen sei. Diese und
hnliche Erfahrungen führten ihn endlich zu dem Resultate,
lass alle neutralen Salze mit Nickeloxyd und Ammoniak grün
eien, dass sie blau werden durch Zusatz von überschüssigem
Ammoniak, dass sich dieses aber nicht innig mit denselben ver-
inde, so dass es keine krystallisirbaren Nickel- und Ammo-
iakdoppelsalze von blauer Farbe gebe, wie diess beim Kupfer
ler Fall sei.

Dieser Schluss ist jedoch nicht hinlänglich begründet. Tu-
utti scheint sich bei seinen Versuchen zum Auswaschen der,
us den ammoniakalischen Lösungen der Nickelsalze durch Al-
kohol erhaltenen Niederschläge, überall des siedenden Wassers
edient zu haben. In diesem Falle bleibt allerdings nur Nickel-
oxydhydrat auf dem Filter. Uebergiesst man aber den blauen
Niederschlag mit kaltem Wasser, so löst er sich vollständig

*) Ann. d. chim. 79. p. 154.

zu einer blauen Flüssigkeit auf, aus welcher, theils durch Aussetzen der Lösung an die Kälte, theils durch Abdampfen unter der Luftpumpe, blaue Salze anschiessen, die, wie die nachstehenden Untersuchungen zeigen, sich als Verbindungen von Nickeloxydammoniak mit einfachen Ammoniaksalzen betrachten lassen, und ganz verschieden von den bisher bekannt gewesenen Nickel- und Ammoniakdoppelsalzen sind.

Ich habe vor der Hand nur die Verbindungen, welche beim Auflösen des salpetersauren und schwefelsauren Nickeloxydes, so wie des Jod- und Chlornickels in Ammoniak entstehen, genauer untersucht.

1) Salpetersaures Ammoniak mit Nickeloxydammoniak.

Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von neutralem salpetersaurem Nickeloxyd in Ammoniak absoluten Alkohol, so bildet sich ein himmelblauer körniger Niederschlag, welcher sich mit concentrirtem Alkohol auswaschen lässt, in Wasser aber und verdünntem Alkohol sich leicht auflöst. Indessen ist die Ausbeute, welche man auf diese Art erhält, wegen der Löslichkeit des Salzes in verdünntem Alkohol nur gering. Leichter erhält man dasselbe, wenn die Auflösung des neutralen salpetersauren Nickeloxyds in Ammoniak der Frostkälte ausgesetzt wird. Es krystallisirt dann in ausgezeichnet schönen, saphirblauen, völlig durchsichtigen Octaëdern, zum Theil mit abgestumpften Ecken, die wie die Alaunkrystalle zusammengehäuft erscheinen, und bei Quantitäten der Auflösung von mehreren Kilogrammen bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser erhalten werden können. In kaltem Wasser lösen sie sich leicht mit saphirblauer Farbe. Wird eine concentrirte Lösung des Salzes in Wasser zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und es scheiden sich grüne Flocken ab, die Zersetzung geht aber nur langsam vor sich und die Flüssigkeit behält noch lange Zeit ihre blaue Farbe. Erhitzt man jedoch eine verdünnte Lösung, so erfolgt die Zersetzung, wahrscheinlich vermöge der Verwandtschaft des Ammoniaks zum Wasser, sehr schnell und bei eintretender Siedehitze wird die Flüssigkeit, unter Abscheidung grüner Flocken, fast augenblicklich farblos. Die abfiltrirten grünen Flocken verhalten sich nach dem Auswaschen wie reines Hydrat; getrocknet und im Kölbchen erhitzt geben sie Was-

ser, und ihre Auflösung in Salzsäure ent die Indiglösung nicht. Das davon abfiltrirte verhält sich wie eine Auflösung von salpetersauren Ammoniak. Der Luft ausgesetzt verwittern die Krystalle allmählig, unter Entwickelung von Ammoniak, und zerfallen zu einem bläulichweissen Pulver, das in feuchter Luft zum Theil zerfliesst. Werden sie in einem Glasröhrchen über der Spirituslampe erhitzt, so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, geben anfangs Wasser und Ammoniak, und bei stärkerer Einwirkung der Hitze salpetrigsaure Dämpfe, wobei sich zugleich eine leichte Verpuffung zeigt. Zuletzt bleibt reines Nickeloxyd zurück. Auf Platinblech an der Luft erhitzt brennt das Salz mit ziemlich heftiger Verpuffung ab, und hinterlässt einen schwarzen Rückstand von Nickeloxyd, wahrscheinlich mit Superoxyd gemengt.

Zur Analyse wurde eine Quantität des Salzes verwendet, die bei schneller Einwirkung der Frostkälte sich als körniges Pulver ausgeschieden hatte, und nur sehr wenig mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten konnte, von welchem sie überdiess durch Pressen zwischen Löschpapier und gelindes Trocknen, so weit es ohne anfangende Verwitterung möglich war, befreit wurde.

1,245 Gr. in Wasser aufgelöst und durch Kali im Sieden zersetzt, gaben 0,340 Gr. Nickeloxyd. Die vom Nickeloxyde abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zu einem kleineren Volumen abgedampft, und dann mit überschüssiger Schwefelsäure in eine Retorte gebracht, an deren Hals ein Rohr befestigt war, das in eine mit Barytlösung gefüllte, eiskalt gehaltene Vorlage mündete, und die Flüssigkeit so weit abfiltrirt, bis der Rückstand ölartige Consistenz hatte. Die Barytlösung wurde sodann langsam zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser übergossen, und die Auflösung des salpetersauren Baryts von dem schwefelsauren und kohlensauren Baryt abfiltrirt. Mit Schwefelsäure versetzt gab sie 1,042 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,4837 Salpetersäure.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 1,237 Gr. des Salzes in einem Kölbchen mit Kalilauge erhitzt, und das entweichende Ammoniak in verdünnte Salzsäure geleitet. Beim Abdampfen hinterliess dieselbe 1,050 Salmiak = 0,336 Ammoniak. Das im Kölbchen ausgeschiedene Nickeloxyd wog 0,344 Gr.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen:

Nickeloxyd (im Mittel aus 2 Vers.)	27,518
Ammoniak	27,161
Salpetersäure	38,890
Wasser (aus dem Verluste berechn.)	6,431
	100,000.

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel:

$$\bar{N} H_3 \overset{\therefore}{\bar{N}} + \bar{N} H_3 \dot{Ni} + \dot{\bar{H}}$$

wonach das Salz in 100 Theilen enthalten würde:

Nickeloxyd	27,5
Ammoniak	25,6
Salpetersäure	40,1
Wasser	6,8
	100,0.

2) Schwefelsaures Ammoniak und Nickeloxydammoniak.

Wird krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxyd in concentrirtem Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst, so erhält man eine dunkelblaue Lösung, die in der Kälte nur schwierig und nur bei grosser Concentration Krystalle absetzt. Lässt man dieselbe aber unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten, oder löst man den hellblauen Niederschlag welchen Alkohol in der blauen Lösung hervorbringt, in möglichst wenig warmen Wasser auf, und lässt die Lösung erkalten, so erhält man ein blaues Salz in durchsichtigen, mehr oder weniger deutlichen Krystallen, deren Form ein vierseitiges, rechtwinkliges Prisma, an jedem Ende mit zwei auf die schmäleren Seiten des Prismas aufgesetzten Flächen zugespitzt, ist. Der grösste Theil jedoch schiesst blos in undeutlichen krystallinischen Körnern an. Die Farbe der Krystalle, welche aus der concentrirten warmen Auflösung des mittelst Alkohol gefällten Salzes beim Erkalten erhalten wird, ist rein dunkelblau. Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung des schwefelsauren Nikkeloxyds unter der Luftpumpe erhält man dagegen ein mehr blaugrün gefärbtes Salz, was unstreitig nur von etwas eingeschlossener Mutterlauge herrührt, da diese beim Abgiessen, in Folge von Ammoniakverlust, blaugrün erscheint. Beide Salze haben indessen gleiche Form und Zusammensetzung. Gegen kaltes und heisses Wasser verhält sich das Salz wie das vorige, doch

hält das beim Sieden der Lösung sich ausscheidende Nickeloxydhydrat, auch nach dem sorgfältigsten Aussüssen, immer noch etwas Schwefelsäure zurück. In Alkohol, selbst in verdünntem, ist es völlig unlöslich. An der Luft, so wie im luftleeren Raume, zerfällt es allmählig zu einem hellbläulichen Pulver. Im Kölbchen über der Lampe erhitzt giebt es Wasser, Ammoniak und schwefelsaures Ammoniak, und es bleibt ein graugrünes Pulver, wahrscheinlich basisches schwefelsaures Nickeloxyd.

1,029 Gr. der blauen, aus der concentrirten Auflösung des durch Alkohol niedergeschlagenen Salzes erhaltenen Krystalle wurden in einem Kölbchen mit Kalilauge gekocht, und das entweichende Ammoniak in verdünnte Salzsäure geleitet. Das ausgeschiedene Nickeloxyd wog 0,292 Gr. Die salzsaure Flüssigkeit, welche das Ammoniak aufgenommen hatte, hinterliess beim Abdampfen ,762 Salmiak = 0,244 Ammoniak. Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum, nach Ansäuren der Flüssigkeit, die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt, der Niederschlag wog 0,927 = 3185 Schwefelsäure.

2,065 Gr. des blaugrünen, beim Abdampfen der Lösung des schwefelsauren Nickeloxyds in Ammoniak unter der Luftpumpe erhaltenen Salzes gaben bei Zerlegung mit Kali und Fällung der vom Nickeloxyde abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum 596 Gr. Nickeloxyd und 1,841 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,6326 Schwefelsäure.

Diess beträgt auf 100 Theile:

	nach Vers. 1.	nach Vers. 2.
Nickeloxyd . .	28,377	28,862
Schwefelsäure .	31,000	30,653
Ammoniak . .	23,712	(23,712)
Wasser (Verlust)	16,911	16,773.

Die Zusammensetzung dieses Salzes nähert sich hiernach ehr der Formel:

$$\text{N H}_3\ \ddot{\text{S}} + \text{N H}_3\ \acute{\text{Ni}} + 2\text{H},$$

ach welcher die Zusammensetzung in 100 Theilen sein würde:

Nickeloxyd . . .	28,8
Schwefelsäure . .	30,9
Ammoniak . . .	26,4
Wasser . . .	13,9
	100,0

3) Chlorwasserstoffammoniak und Nickeloxydammoniak.

Man erhält dieses Salz, wenn die Auflösung des wasserfreien Chlornickels in Ammoniakflüssigkeit entweder mit Alkohol gefällt, oder der Frostkälte ausgesetzt wird. Im ersten Falle wird es als ein hellblaues Pulver erhalten, im letzten dagegen krystallisirt es, während die blaue Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt, in sehr schönen grossen undurchsichtigen Oktaëdern, von blauer, etwas ins Violette ziehender Farbe, die theils völlig ausgebildet sind, theils abgestumpfte Ecken und Kanten zeigen.

In warmer Luft verwittern sie sehr bald und zerfallen zu einem gelben Pulver. Dieselbe Veränderung erleiden sie beim Austrocknen unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure. In kaltem Wasser lösen sie sich unverändert auf. Von kochendem wird das Salz sehr leicht zersetzt, unter gleichen Erscheinungen wie die vorher beschriebenen. Das dabei sich ausscheidende Nickeloxydhydrat ist völlig frei von Chlor, und giebt in Salpetersäure aufgelöst, beim Versetzen mit salpetersaurem Silber keine Trübung. Ueber der Lampe im Kölbchen erhitzt decrepitiren die Krystalle heftig, und zerfallen, ohne zu schmelzen, anfangs zu einem gelben Pulver, während sich Ammoniak mit einer Spur von Wasser, die indessen nur mechanisch eingeschlossen zu sein scheint, entwickelt. Später bildet sich ein Anflug von Salmiak im Rohr. Bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze wird der Rückstand braun, und es sublimirt sich Chlornickel daraus, bis endlich nur graues Nickeloxyd zurückbleibt.

1) 1,455 Gr. des krystallisirten Salzes, welche zerrieben und zur Befreiung von anhängender Mutterlauge mit absolutem Alkohol gewaschen worden waren, gaben mit Kalilauge gekocht 0,462 Gr. Nickeloxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, 1,786 Chlorsilber = 0,4528 Salzsäure.

2) 1,370 Gr. des mittelst Alkohol aus der Lösung des Chlornickels in Ammoniak gefällten und mit Alkohol ausgewaschenen pulverigen Salzes gaben auf gleiche Weise behandelt 0,442 Gr. Nickeloxyd und 1,688 Chlorsilber = 0,4279 Salzsäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

nach Vers. 1.		nach Vers. 2.	
Nickeloxyd . .	31,752	Nickeloxyd .	32,262
Salzsäure . .	31,135	Salzsäure .	31,240
Verlust (Ammoniak)	37,113	Ammoniak .	36,498
	100,000		100,000.

Diese Zusammensetzung nähert sich, wenn man berücksichtigt, dass das Ammoniak aus dem Verluste bestimmt wurde, und dieser, bei der Unmöglichkeit, das Salz vollkommen von anhängendem Wasser zu befreien, etwas zu hoch ausfallen müsste, sehr nahe der Formel:

$$\text{N H}_3\ \text{Cl H} + \text{N H}_3\ \dot{\text{Ni}}$$

oder:

$$\text{N H}_4\ \text{Cl} + \text{N H}_3\ \dot{\text{Ni}}.$$

Hiernach würde die richtige Zusammensetzung in 100 Theilen folgende sein:

Nickeloxyd . .	34,7
Salzsäure . .	33,6
Ammoniak . .	31,7
	100,0.

4) Jodwasserstoffammoniak und Nickeloxydammoniak.

Versucht man Jodnickel in Ammoniak aufzulösen, so scheiden sich anfangs weissliche Flocken in grosser Menge aus, die sich selbst in der Wärme nur sehr langsam, anfangs mit röthlicher, später mit hellblauer Farbe auflösen. Sobald aber diese Färbung eintritt, sieht man ein schweres krystallinisches Pulver sich ausscheiden, das sich selbs in viel zugesetztem Ammoniak nur schwer wieder auflöst. Wird die Flüssigkeit jetzt abfiltrirt, so schiessen daraus sehr schnell kleine glänzende Krystalle an, die sich unter der Loupe als vollkommne Oktaëder darstellen. Die Flüssigkeit entfärbt sich während der Ausscheidung dieses krystallinischen Pulvers fast gänzlich, da das entstandene Salz in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist.

Dasselbe verhält sich der entsprechenden Chlorverbindung ähnlich, mit Ausnahme seiner geringen Löslichkeit im Wasser. Im Kölbchen erhitzt giebt es Ammoniak, es sublimirt sich Chlorwasserstoffammoniak, darauf wird der Rückstand schwarz, es entweichen Joddämpfe und zuletzt bleibt nur Nickeloxyd zurück,

das mit etwas Jodnickel verbunden zu sein scheint, indem es in Salpetersäure erhitzt Joddämpfe giebt.

Eine quantitative Analyse habe ich nicht angestellt. Die wahrscheinliche Zusammensetzung dürfte, der entsprechenden Chlorverbindung analog, sein:

$$\text{N H}_4 \text{ J} + \text{N H}_3 \dot{\text{Ni}}.$$

Wahrscheinlich geben auch die unlöslichen Nickelsalze mit Ammoniak ähnliche Doppelsalze als die hier beschriebenen. Wenigstens scheint diess aus dem Verhalten des phosphorsauren Nickels hervorzugehen. Wird die blaue Lösung dieses Salzes in Ammoniak mit Alkohol versetzt, so fällt daraus ein hell bläulichgrünes Pulver nieder, welches mit Kali übergossen Ammoniak entwickelt. Wird die Lösung, statt sie mit Alkohol zu vermischen, blos vorsichtig mit einer Schicht von absolutem Alkohol übergossen, so scheidet sich das Salz sogar in deutlichen krystallinischen Körnern aus.

II.

Untersuchungen über die Dehn- und Hämmerbarkeit) einiger Metalle, und über die Veränderungen, welche ihre Dichtigkeiten unter sehr vielen Umständen erleiden,*

von

A. Baudrimont.

(Annales de Chimie et de Physique T. 60. 1835.)

Die Operation des Drahtziehens besteht bekanntlich darin, dass man Metalldrähte vermöge eines ziemlich starken Zuges durch ein Zieheisen gehen lässt, wobei sie, nachdem sie hart geworden sind, noch eine Dehnung erleiden; bei der Operation des Auswalzens dagegen wird das Blech erst gestreckt und dann gehärtet. Da diese beiden Verfahrungsweisen Verschiedenheiten in den Härtegraden der Drähte und Bleche zur Folge haben, diese Verschiedenheiten aber aus den Veränderungen

*) Unter Hämmerbarkeit sollte man eigentlich die Eigenschaft der Körper verstehen, sich unter dem Hammer auszudehnen, da dieselbe aber jetzt meist auf das Verhalten unter der Walze bezogen wird, so habe ich mich des Ausdrucks auch hier in diesem Sinne bedient.

des Volumens, und diese wieder durch die relativen Dichtigkeiten der Drähte bestimmt werden können, so glaubte ich eine grosse Anzahl von Dichtigkeiten nehmen zu müssen, um mir über diesen Umstand Gewissheit zu verschaffen. Um die Volumveränderungen, welche die Metalle durch irgend ein beliebiges Härtungsmittel erleiden, kennen zu lernen, glühte ich sie nach dem Härten wieder, mass dann ihre Dimensionen, und bestimmte hieraus ihre Dichtigkeit.

Da man genöthigt ist, die Metalldrähte wieder zu glühen, wenn man sie allmählig durch immer kleinere Oeffnungen des Zieheisens gehen lassen will, so war es nicht unwichtig, Gewissheit darüber zu haben, ob das Härten ihre Zähigkeit verminderte, oder ob es sie so weit härtete, dass sie keine neue Volumveränderung mehr erleiden können. Zu diesem Behufe mass ich die Cohäsion einer grossen Menge von gehärteten und wieder geglühten Drähten auf die Art, dass ich sie durch Gewichte zerreissen liess.

Bevor ich jedoch weiter gehe, bemerke ich ein für alle Mal, dass die Versuche, die ich zur Bestimmung der Dimensionen, Dichtigkeiten oder Zähigkeiten der Drähte anstellte, bei 14° geschahen. Zur blossen Bestimmung der Zähigkeiten jedoch schwankte die Temperatur zwischen 13 und 14°; da aber die Drähte durch die beträchtliche Verlängerung, die sie vor dem Zerreissen erleiden, Veränderungen der Temperatur erfahren müssen, so geht daraus hervor, dass man in Ungewissheit ist, bei welcher Temperatur das Zerreissen vor sich ging.

Bestimmung der Dichtigkeiten.

Die Dichtigkeiten wurden mittelst eines gut schliessenden Fläschchens, welches bei mehr als hundert Versuchen nie Gewichtsveränderungen gezeigt hatte, bestimmt, sobald seine Temperatur und die des darin enthaltenen Wassers genau 14° war.

Ein luftdicht verschlossenes Fläschchen zog ich deshalb einem mit offener Mündung vor, weil es unmöglich ist, dass beim Abtrocknen des Fläschchens, wo man es berührt, nicht eine Temperaturveränderung von wenigstens 0°,2 und häufig weit darüber Statt fände, was dann einen sehr merklichen Irrthum zur Folge hat, da man das Wasser, welches durch diese

Temperaturveränderung aus dem Fläschchen fliesst, mit wegnimmt.

War es in einigen Fällen nöthig, die Dichtigkeiten der Metalldrähte zu bestimmen, ohne sie zu theilen, um theils die Wirkung der Feile, theils die der Blechscheere zu vermeiden, so bediente ich mich einer Röhre, die an einem Ende über der Lampe zugeblasen, und an dem andern wie eine gewöhnliche Flasche verschlossen war, oder besser, ich bestimmte sie auch aus den Dimensionen der Drähte. Das Wasser der Fläschchen wurde alle Mal gewechselt, wenn die Metalle hineingebracht wurden, und seine Temperatur im Innern der Fläschchen von neuem mittelst eines sehr empfindlichen und genauen Thermometers bestimmt, welches dann beständig in dem Wasser von 14° eingesenkt blieb.

Die Fläschchen und die darin enthaltenen Körper wurden alle Mal hinlänglich lange in den luftleeren Raum gestellt, um mit der Loupe das geringste Luftbläschen in ihrem Innern zu bemerken.

Bestimmung der Dimensionen der Drähte.

Die Dimensionen der Drähte, Querdurchschnitte und Länge, wurden mit einem von Herrn Gambey graduirten Lineal bestimmt, welches einen festen Stützpunct und einen Schieber mit einem Vernier hatte, der den zwanzigsten Theil eines Millimeters noch angab. Mit Hülfe der Lupe, und der genauern Bekanntschaft mit jenem Instrumente, war es mir leicht, die Zwanzigstel des Millimeters zu theilen, und so eine grössere Genauigkeit in den Resultaten zu erhalten.

Da dieses Instrument meiner Meinung nach ausgezeichnet gut gearbeitet war, so glaube ich nur dadurch in einen Irrthum verfallen sein zu können, dass es mir nicht bekannt war, bei welcher Temperatur das Lineal graduirt worden war. Uebrigens besteht es aus einem Messing, dessen Zink- und Kupfermengen mir auch unbekannt sind, ein Umstand, der mich abgehalten haben würde, eine Correction vorzunehmen, welche für die von mir unternommene Arbeit überflüssig gewesen sein würde.

Bestimmung der Cohäsion der Drähte.

Um die Cohäsion der Drähte zu bestimmen, wurden sie

mit jedem Ende an ein metallenes S festgemacht, und zwar auf die Art, dass sie, wie es beim Aufziehen der Pianofortesaiten geschieht, über einander gewickelt wurden. Dieses Mittel, die Drähte zu befestigen, ist so gut, dass niemals einer davon an seinem Befestigungspuncte zerriss. Das obere S war an einer unbeweglichen Eisenstange festgemacht, und an das untere S wurde eine Art von Wagschale gehängt. Zur Belastung dieser Schale wurde unterhalb eine hölzerne Schale angebracht, und hierein allmählig so lange granulirtes Blei gethan, bis der Draht riss. Darauf wurde die hölzerne Schale mit dem darin enthaltenen Blei, das untere S, und der noch daran gebliebene Theil des Drahtes, so wie die obere Wagschale mit allen daran sich befindenden und vorher erwähnten Dingen sorgfältig gewogen.

Bei Drähten von sehr kleinem Durchmesser bediente ich mich einer von der vorigen verschiedenen Wagschale, und zur Belastung anstatt des Bleies, des Sandes.

Zugleich suchte ich eine gewisse Regelmässigkeit in der zur Belastung der Schale erforderlichen Zeit zu befolgen, allein diese Zeit war verschieden je nach der Grösse der zum Zerreissen der Drähte nöthigen Gewichte.

Um die durch das Verlängern des Drahtes bewirkte Temperaturveränderung zu vermeiden, und den Versuch unter den günstigsten Umständen anzustellen, hätten diese Versuche an einem Orte geschehen müssen, dessen Temperatur wie die eines tiefen Kellers, unveränderlich gewesen wäre, ausserdem würde man auch eine beträchtliche Zeit zum Zerreissen der Drähte haben anwenden müssen, indem man nur ganz allmählig die Wagschale mit granulirtem Blei und Sand beschwerte; hierzu würden jedoch Apparate gehören, wie sie nicht zu meiner Verfügung stehen.

Bemerkuug über die befolgten Methoden, und über die Schlüsse, die man daraus ziehen kann.

Da ich mehrere Fehlerquellen in allen den von mir angewendeten Verfahrungsweisen gefunden hatte, und die hierzu nöthigen Correctionen neue Untersuchungen, oder Apparate erfordern, die ich mir nicht verschaffen konnte, so glaubte ich

nur aus einer grossen Anzahl von Versuchen Folgerungen ableiten zu dürfen.

Die Durchmesser der Drähte wurden wenigstens an drei, oft an vier und sechs Orten gemessen, und nur die Mittelzahl aus diesen Messungen habe ich in den Haupttabellen angeführt, da ich aus dieser Abhandlung alle die einzelnen Bestimmungen ausschliessen zu müssen glaubte, welche kein Interesse darbieten, als dass sie einen Beleg für die grosse Ungleichheit der gewöhnlichen Drähte abgeben.

Die Zahl der Dichtigkeiten, die in Wasser oder durch das Messen der Dimensionen der Drähte bestimmt wurden, übersteigt 120; dasselbe ist der Fall mit der Anzahl der zerrissenen Drähte.

Wurden die Drähte noch einmal geglüht, so geschah diess immitten von vorher geglühten Kohlen, oder in Strömen von trocknem Wasserstoff oder Kohlensäure, oder auch in einem sehr kleinen Luftraum. Diese Mittel wurden in Bezug auf ihre Wirkungen durch die Cohäsion der Drähte und die Veränderungen in ihren Dimensionen verglichen. Zum Glühen der Drähte wurde niemals eine Temperatur angewendet, die über der der Kirschrothglühhitze lag.

Bosc-d'Antic hat gefunden, dass Eisen immitten von Kohlen sich keineswegs bei der Rothglühhitze der Schmelzöfen der Glashütten cementirte; ich wiederholte diesen Versuch, und drei Monate, während welcher die Temperatur beständig etwas über der Rothglühhitze erhalten wurde, reichten nicht hin, den Eisendrähten die Eigenschaften des Stahls zu ertheilen, während bei der Temperatur der Weissglühhitze Eisenstäbe von einem Centimeter Stärke, immitten von Kohlen innerhalb fünf Minuten in Gusseisen verwandelt wurden. Die Eisendrähte, mit welchen ich meine Versuche angestellt habe, hatten also bei ihrem nochmaligen Glühen zwischen Kohlen keine Veränderung erlitten.

Bezeichnungen der Metalle und Legirungen, die dem Versuche unterworfen wurden.

Es waren diess Eisen, Silber, Cadmium, Blei, Zinn, Messing, eine Legirung aus 9 Theilen Silber und einem Theile Kupfer, und eine Legirung aus 4 Kupfer und 1 Zinn.

Eisen. Die Versuche wurden mit neun Eisendrähten von verschiedenen Durchmessern, und mit gehämmertem Eisen angestellt. Von diesen neun Drähten dienten blos dreie dazu, ihre Cohäsion zu bestimmen, indem sie entweder unmittelbar oder dann erst zu dem Versuche genommen wurden, nachdem sie an der Luft, oder in Wasserstoff, oder in Kohlensäure wieder geglüht worden waren; ein anderer diente dazu, die Verschiedenheit kennen zu lernen, welche zwischen seinem Durchmesser und dem des Drahtzuges Statt fand. Die Dichtigkeit der übrigen Drähte wurde vor und nach dem Glühen bestimmt, und nach dem Auswalzen, theils vor, theils nach dem Glühen.

Kupfer. Diess Metall wurde unter gleichen Umständen wie das Eisen dem Versuche unterworfen.

Silber. Die relativen Dichtigkeiten dieses Metalls wurden unter verschiedenen Umständen, wie diess auch in der letzten Tabelle angegeben ist, bestimmt; aber zwei Umstände verdienen hierbei eine besondere Aufmerksamkeit: der eine, weil, so viel mir bekannt, noch nichts darüber geschrieben ist, der andere wegen der Schwierigkeiten, die überwunden werden mussten.

Brüchiges Silber. Einem von meinen Freunden, einem Chemiker, so wie auch mir, passirte es, dass ein Tiegel von reinem Silber nach dem Erhitzen so zerbrechlich geworden war, dass Stücke von der Grösse eines 25 Centimenstücks, mit den Fingern noch in sieben oder acht Stücke getheilt werden konnten. Ich hob einen solchen Tiegel auf, um zu ermitteln, wenn ein solcher Fall einträte. Dieser Tiegel hatte zur Bereitung des mangansauren Kalis durch einfache Behandlung des Manganoxyds mit kaustischem Kali gedient. Er war, wie ich glaube, einer etwas zu hohen Temperatur ausgesetzt, und nur sehr allmählig wieder kalt geworden. Nach dem Erkalten hatte er an mehreren Stellen Sprünge bekommen und war so zerbrechlich geworden, wie ich diess angeführt habe. Die Bruchstücke dieses Tiegels erschienen auf dem Bruche körnig und schienen, unter der Loupe betrachtet, eine Menge von schlecht ausgebildeten und an den Kanten und Ecken abgerundeten Oktaëdern zu enthalten. Die Dichtigkeit dieses Silbers wurde sehr gering gefunden, und ich glaube diese Veränderung in der Cohäsion einer einfachen Krystallisation zuschreiben zu müssen,

wie diess die Umstände seiner Bildung, und die Beobachtung anzudeuten scheinen.

Silber in dendritischen Lamellen krystallisirt. Dieses Silber wurde durch Zerlegung des schwefelsauren Silbers mittelst Kupfer erhalten. Die Blättchen liessen sich nur mit der grössten Schwierigkeit eintauchen, und schlossen noch Luft mit ein. Die Luft konnte durch Verminderung des Drucks ausgetrieben werden, aber ein Theil des Silbers schwamm immer noch auf dem Wasser des Fläschchens obenauf.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen war ich genöthigt, das Fläschchen ganz anzufüllen, und diese Silberblättchen so heraus zu treiben, wobei ich sie in einem untergehaltenen Uhrglase auffing. Ich konnte nun durch Verdampfen des ihnen anhängenden Wassers und nachheriges Wiegen das Uebrige bestimmen.

Ihre Dichtigkeit wurde aus einer Ursache, auf die ich in meiner nächsten Abhandlung zurückkommen werde, sehr gering gefunden.

Cadmium. Hiermit stellte ich blos deshalb den Versuch an, um die Verlängerung kennen zu lernen, welche dieses Metall bei seinem Durchgang durch den Drahtzug erleidet, so wie um die Cohäsion desselben zu bestimmen.

Blei und Zinn wurden denselben Versuchen wie das Cadmium unterworfen. *)

Messing. Diese Legirung wurde unter denselben Umständen wie das Eisen und Kupfer geprüft.

Die Legirung aus 9 Silber und 1 Kupfer wurde wie das Cadmium, das Blei und Zinn geprüft.

Die Legirung der Tamtams wurde untersucht, nachdem sie zu einem König zusammengeschmolzen, gehämmert und gehärtet worden war. Das Uebrige wird leicht aus den Tabellen

*) Zwei Drähte von Cadmium, von 1,^{mm}8800 Durchmesser, zerrissen jeder bei der Belastung von 18,^{k}065. Ein Zinndraht von 1,^{mm}8755 brauchte zum Zerreissen nicht mehr als 7,^{k}069, und zwei Bleidrähte von 1,^{mm}8675 zerrissen der eine bei 6,^{k}587, und der andere bei 6,^{k}339. Diese drei Drähte waren durch dieselbe Oeffnung des Drahtzuges gezogen worden.

Die Cohäsion des Cadmiums suchte ich blos deshalb zu bestimmen, weil diess noch nicht geschehen war; aber die in dieser Anmerkung angegebenen Versuche sind in gegenwärtiger Abhandlung nicht weiter angeführt.

verstanden werden, welche man nur durchzugehen braucht, um daraus Folgerungen abzuleiten.

Erste Tabelle.

Resultate eines Theiles der Versuche mit Drähten No. 1, 2, 3, 4, 5, 6. *)

		Durchmesser		Dichtigkeiten.			
		Gehärt.	Geglüht	Gehärt.	Geglüht	Gehärt. nachher ausgewalzt	Geglüht nachher ausgewalzt
Eisendrähte	1	0,3500	0,3750	7,9057	7,7103		
	2	0,6455	0,7000	7,5862	7,5529		7,7417
	3	1,1830	1,1500	7,6781	7,6573	7,7563	7,7234
	4	1,4330	1,4330	7,5803	7,5882	7,6778	7,7136
	5	2,1665	2,1665	7,6359	7,5361	7,7788	7,7334
	6	2,3830	2,4291	7,6279	7,6185	7,6610	7,7440
Mittelzahl v. 6		1,3601	1,3756	7,6690	7,6105		
Mittelzahl v. 5 d. letzteren		1,5622	1,5757	7,6216	7,5906		7,7312
Mittelzahl v. 4 d. letzteren		1,7913	1,7946	7,6305	7,6105	7,7169	7,7286.

*) Zusammensetzung des Messings, welches bei den in dieser Abhandlung erwähnten Versuchen angewendet wurde.

No.		
No. 1	Kupfer	87,493
	Zink	12,507
No. 2	Kupfer	66,900
	Zink	33,100
No. 3	Kupfer	67,000
	Zink	33,000
No. 4	Kupfer	66,900
	Zink	33,100
No. 5	Kupfer	67,100
	Zink	32,900
No. 6	Kupfer	69,200
	Zink	30,800
No. 17 und 18	Kupfer	71,800
	Zink	28,200.

Die Messingdrähte No. 2, 3, 4, 5 und 6 werden im Handel hartes Messing genannt — Die Nummern 2, 3, 4 und 5 enthielten Spuren von Zinn.

Die Analyse dieser Messingarten wurde theils auf nassem Wege, theils auf trocknem durch Erhitzen der Legirung in einem Kohlentiegel angestellt, wobei sich das Zink verflüchtigt, und man die Menge desselben aus dem Verluste findet.

	Nummern	Durchmesser		Dichtigkeiten			
		Gehärtet	Geglüht	Gehärt.	Geglüht	Gehartet, nachher ausgewalzt	Geglüht, nachher ausgewalzt
Kupferdrähte	1	0,6000	0,5705	8,5940	8,4324	8,8125	8,8343
	2	0,7165	0,7000	8,4779	8,2695	8,5082	8,8305
	3	1,6030	1,7250	8,7304	8,3783	8,8265	8,9248
	4	2,2165	2,3680	8,6876	8,4845	8,8763	8,9251
Mittelzahlen		1,2840	1,3409	8,6225	8,3912	8,7059	8,8787
Messingdrähte	1	0,1533	0,1533	9,0000	8,0831		
	2	0,6500	0,6633	8,4045	8,4666	8,7384	8,4228
	3	0,7380	0,7066	8,2752	8,2469	8,3551	8,5148
	4	1,0925	1,1830	8,5062	8,3495	8,4070	8,4575
	5	1,6033	1,6583	8,4401	8,3430	8,4623	8,4699
	6	2,3780	2,4330	8,5138	8,4732	8,5026	8,4947
Mittelz. aus 6		1,1025	1,1329	8,5234	8,3270		
Mittelz. aus 5		1,2923	1,3288	8,4281	8,3758	8,4931	8,4719

Die vorige Tabelle zeigt, dass der Durchmesser der Metalldrähte durch's Glühen vergrössert, während die Dichtigkeit derselben unter denselben Umständen vermindert wird. *)

Man findet, dass die Metalle beim Auswalzen mehr gehärtet werden, als durch den Drahtzug, gleichviel ob das Auswalzen der Drähte vor oder nach dem Glühen geschah. Bei dem Eisen und Kupfer findet man auch, dass die Dichtigkeit grösser ist, wenn die Drähte nach dem Glühen ausgewalzt werden, als wenn diess vorher geschah; das Gegentheil hiervon findet bei dem Messing Statt.

Noch muss ich auch einen sehr wichtigen Umstand anführen, dass nämlich die Dichtigkeit der zu sehr feinen Dräh-

*) Beim Eisen findet eine scheinbare Ausnahme Statt. Der mittlere Durchmesser seiner Drähte scheint vermindert, da aber die Dichtigkeit gleichmässig vermindert wird, so ist es augenscheinlich, dass diese Ausnahme von der elliptischen Form der Drähte herrührt. Da ihr Durchmesser nur an drei Stellen gemessen wurde, so kann es geschehen sein, dass ich in der Folge mehrere Male auf dieselbe Axe der Ellipse gekommen bin, was mich bestimmte, die Durchmesser der Drähte, welche in den folgenden Bestimmungen vorkommen, an beiden Enden und in der Mitte zu messen, und zwar indem ich an jeder Stelle zwei Mal mass, nachdem ich den Draht eine Viertelumdrehung hatte machen lassen, um diese Verschiedenheit des Durchmessers zu bestimmen, welches bisweilen beträchtlich ist.

ten ausgezogenen Metalle, grösser ist als die, welche man ihnen auf andere Weise ertheilen kann.

Um die Verlängerung kennen zu lernen, welche die Metalle durch den Zug erleiden können, der bei ihrem Durchgange durch den Drahtzug auf sie wirkt, stellte ich deshalb die folgenden Versuche an:

Acht Metalle und Legirungen wurden durch dieselbe Oeffnung eines Drahtzuges, welche die Nummer 66 hatte, genommen.

Die Verschiedenheiten ihres Durchmessers, verglichen mit dem des Drahtzuges, konnten bis zu einem gewissen Grade Licht über die Verlängerung, die sie erlitten, geben; da man sie aber mit Wachs überstreicht, um sie auszuziehen, so giebt diess nur eine Annäherung.

Auch ihre Länge und Gewicht, so wie ihre Dichtigkeiten habe ich durch den Versuch bestimmt; allein aus den oben erwähnten Dimensionen konnte ich auch ihre Dichtigkeiten finden. Man sieht, dass sie nicht übereinstimmen, und dass überall eine Verschiedenheit Statt findet, deren Grund mir glücklicherweise aufzufinden gelang. In dieser Abhandlung zwar wird es mir nicht möglich sein, etwas darüber anzugeben, weil diess mich zu weit von meinem mir vorgesetzten Ziele abbringen würde, jedoch wird diess der Gegenstand meiner nächsten Arbeit sein.

Zweite Tabelle.

Resultate der mit den gehärteten Drähten von No. 66 angestellten Versuche.

Name der Drähte	Durchmesser	Länge	Gewicht	Durchschnittsfläche		Länge d. Drähte bei gleich. Volumen, die Oeffnung d. Drahtzuges = 1,0000 gesetzt	Dichtigkeiten	
				In Quadrat Millimet.	Die des Drahtzug. = 1,0000		Gefunden aus den Dimensionen	Gefunden durch Wiegen im Wasser
Drahtzug *)	1mm,9500			2mm,9944	1,0000	1,0000		
Silber 9 + Kupfer 1	1 ,8935	283mm,925	8gr.,610	2 ,8154	0,9402	0,9402	10,7776	10,3169
Cadmium	1 ,8800	146 ,750	3 ,732	2 ,7759	0,9270	0,9270	9,1670	8,6689
Messing	1 ,8785	220 ,375	5 ,571	2 ,7713	0,9258	0,9258	9,1276	8,5344
Eisen	1 ,8775	226 ,700	5 ,117	2 ,7680	0,9243	0,9243	8,2552	7,7385
Zinn	1 ,8755	150 ,700	3 ,144	2 ,7621	0,9224	0,9224	7,5578	7,3395
Kupfer	1 ,8735	208 ,900	5 ,390	2 ,7563	0,9204	0,9204	9,3760	8,8032
Silber	1 ,8675	308 ,850	9 ,574	2 ,7385	0,9145	0,9145	10,9720	10,4913
Blei	1 ,8675	117 ,600	3 ,879	2 ,7386	0,9145	0,9145	12,0519	11,3775.

*) Den Durchmesser der Oeffnung des Drahtzuges fand ich dadurch, dass ich einen konischen Messingdraht so weit hineinschob, bis er nicht mehr weiter ging, dann wurde er etwas stark hineingedrückt und nun wurde er an der Stelle, wo er nicht weiter in die Oeffnung des Drahtzuges hineinging, gemessen.

Die Verlängerung der Drähte wurde dadurch gefunden, dass ich zu bestimmen suchte, welche Länge ein Draht, der dieselbe Durchschnittsfläche, wie die Oeffnung des Drahtzuges und eine Länge = 1,0000 hat, erhalten würde, wenn man ihm allmählig eine der der Drähte gleiche Durchschnittsfläche geben würde; diess gründet sich nämlich darauf, dass Cylinder von gleichem Volumen hinsichtlich ihrer Länge in umgekehrtem Verhältnisse zu ihren Grundflächen stehen.

Die Verlängerung der Drähte konnte auf zweierlei Arten Statt finden, 1) auf Kosten ihres Durchmessers, und 2) durch den vergrösserten Abstand der kleinsten Theilchen.

Die erste Art der Verlängerung wird durch die in der zweiten Tabelle angeführten Thatsachen ausser allen Zweifel gesetzt; die Verlängerung der zweiten Art jedoch glaubte ich nur dadurch darthun zu können, dass ich die Drähte wieder glühte; denn da bei einer erhöhten Temperatur die Molecüle, um mich so auszudrücken, beweglich sind, so hindert sie nichts, sich beim Erkalten wieder in ihren Normalzustand zu begeben.

Um diess darzuthun, wurden die Drähte der vorigen Tabelle, welche noch einmal geglüht werden können, dieser Operation in einem Strome von trocknem Wasserstoff unterworfen und alle Dimensionen von neuem mit der grössten Sorgfalt bestimmt. Man findet sie in der folgenden dritten Tabelle angeführt.

Dritte Tabelle.

Dimensionen, Schnittflächen und Dichtigkeiten von fünf Drähten von No. 66, nach dem Glühen bestimmt, nach den Verschiedenheiten, welche die hierbei Statt gefundenen Veränderungen der Werthe angeben.

Name der Drähte	Durchmesser	Unterschiede der Durchmesser	Oberflächen	Untersch. der Oberflächen	Länge	Unterschiede der Länge	Veränderungen d. Dimens. bei einer Längeneinheit	Dichtigkeiten	Unterschied d. Dichtigkeit.
Silber	1mm,9533	+0mm,0858	2mm,9965	+0,2579	308,8625	+0mm,0125	0,000040471	10,3508	0,6212
Silb. 9 + Kupf. 1	1 ,9558*)	+0 ,0623	3 ,0042	+0,1888	283,3500	—0 ,5750	0,002029292	10,1207	0,6569
Eisen	1 ,9500	+0 ,0725	2 ,9864	+0,2184	226,5700	—0 ,1300	0,000573774	7,6556	0,5996
Messing	1 ,9500	+0 ,0765	2 ,9864	+0,2151	220,3000	—0 ,0750	0,000340444	8,4739	0,6537
Kupfer	1 ,9491	+0 ,0756	1 ,9836	+0,2273	208,9300	+0 ,0300	0,000143588	8,6518	0,7242

Aus dieser Tabelle kann man sehen, dass die Eisen-Messingdrähte, und solche aus einer Legirung von Silber, wie sie zu Münzen verarbeitet wird, eine Verkürzung erlitten haben, aus welcher hervorgeht, dass ihre kleinsten Theilchen bei der Verlängerung, welche sie bei ihrem Durchgange durch den Drahtzug erlitten hatten, von einander entfernt worden waren. Das Kupfer und Silber erlitten dabei eine Verlängerung, die wirklich erstaunlich war; um mich jedoch von diesen Umständen zu überzeugen, glühte ich andere Metalldrähte, und erhielt noch ähnliche Resultate, wie man diess in folgender Tabelle auch angegeben findet.

*) Der Durchmesser des Silberdrahts, aus einer Legirung von Silber mit 1/10 Kupfer gemacht, ist nicht genau, denn der geglühte Draht hatte überall Blasen; diesen Umstand habe ich immer bei dieser geglühten Legirung beobachtet, wenn sie vorher durch irgend ein Mittel gehärtet worden war.

Vierte Tabelle.

Drähte, deren Nummern denen der ersten Tabelle entsprechen. *)

Name der Drähte		Nummern.	Durchmesser	Länge	Gewicht	Dichtigk. a. d. Dimens. gefunden**)	Dichtigkeiten d. erst. Tabelle**)
Gehärtet	Eisen	6	2mm,4250	315mm,2000	11gr.,2040	7,7007	7,6279
		5	2 ,1400	314 ,4000	8 ,4540	7,484	7,6359***)
	Kupfer	4	2 ,2265	312 ,2000	10 ,6185	8,7409	8,6876
		3	1 ,6145	313 ,3125	5 ,7265	8,9190	8,7304
	Messing	6	2 ,3860	286 ,8500	10 ,9760	8,5630	8,5138
		5	1 ,6375	314 ,3500	5 ,5830	8,4787	8,4401
Geglüht	Eisen	6	2mm,4480	315mm,0500	11gr.,2040	7,5579	7,6185
		5	2 ,1410	314 ,3500	8 ,4540	7,3653	7,5361***)
	Kupfer	4	2 ,2410	312 ,2500	10 ,6185	8,6268	8,4845
		3	1 ,6500	313 ,9000	5 ,7265	8,5369	8,3783
	Messing	6	2 ,3980	286 ,8125	10 ,9760	8,4769	8,4732
		5	1 ,6430	314 ,1375	5 ,5830	8,3879	8,3430.

Aus den in dieser Tabelle angegebenen Versuchen sieht man, dass sich das Eisen und Messing verkürzt, während sich das Kupfer verlängert. Da diese Verlängerung des Kupfers mir aus der Theorie des Drahtziehens nicht erklärlich schien, so glaubte ich sie der Wirkung des Wasserstoffs auf dieses Metall zuschreiben zu können. Um mir über diesen Umstand Gewissheit zu verschaffen, glühte ich Kupferdrähte in Kohlensäure und auch an offener Luft, und fand, dass hierbei ihre Länge durchaus keine Veränderung erfahren hatte.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass der Wasserstoff ohne ähnliche Wirkung auf das Messing ist, welches doch viel

*) Die Durchmesser wurden von Neuem mit der grössten Sorgfalt bestimmt, weil sie sehr veränderlich bei der Länge eines Drahtes sind.

**) Die aus den Dimensionen erhaltenen Dichtigkeiten sind im Allgemeinen grösser, als die übrigen; diess rührt aus derselben Ursache her, wie die Verschiedenheiten, die man bei den Drähten von No. 66 hat wahrnehmen können.

***) Diese Dichtigkeit findet man grösser, als in der andern Reihe, und diess scheint augenscheinlich davon herzurühren, dass diese Versuche an verschiedenen Stellen ein und desselben Drahtes gemacht wurden, und dass derselbe nicht gleichförmig war, weil sich dieser kleine Unterschied noch bei den geglühten Drähten wiederfindet.

Kupfer enthält, und noch merkwürdiger ist der Umstand, diesen Körper auf das Kupfer und Silber im isolirten Zustande einwirken zu sehen, während er ohne merkbare Wirkung auf die Legirung dieser beiden Metalle ist. Noch muss ich anführen, dass Drähte von verschiedenen Metallen oder Legirungen, welche durch dieselbe Oeffnung des Drahtzuges gezogen sind, und so viele Unterschiede hinsichtlich ihrer Durchmesser zeigen, dessen ungeachtet beinahe gleiche Durchmesser erhalten, wenn man sie glüht.

Die oben erwähnten Umstände zeigen zur Genüge, dass die Metalle eine ziemlich beträchtliche Verlängerung erleiden, nachdem sie durch den Drahtzug gehärtet sind, und dass bei einigen von ihnen diese Verlängerung zum Theil auf Kosten des Abstandes der einzelnen kleinsten Theilchen geschehen kann.

Alle die Beobachtungen der zweiten Tabelle habe ich wiederholt, um so mehr, als ich fürchtete, mich in den Maassen des Durchmessers geirrt zu haben; denn ich wusste, dass man nicht ohne Anstrengung einen Draht durch die Oeffnung eines Drahtzuges, woraus er eben gekommen ist, wieder durchgehen lassen kann, doch fand ich sie nur bestätigt. *)

Es drängt sich hier der Gedanke auf, dass, wenn ein Draht stark durch die Oeffnung eines Drahtzuges gezogen wird, in Folge der ihm eigenthümlichen Elasticität seine Molecüle ihre ursprüngliche Lage wieder annehmen, und dass sein Durchmesser wieder wächst, sobald er aus der Oeffnung des Drahtzuges heraus kommt; allein ich stiess auf einen Umstand, den ich nicht erwartete, und gegen welchen ich nicht den geringsten Zweifel hege, dass nämlich der Durchmesser eines Drahtes langsam wächst, und dass derselbe nach Verlauf eines Monats merklich grösser ist, als einige Stunden darauf, nachdem er aus dem

*) Das Eisen erfordert einen ziemlichen Aufwand von Kräften, wenn man es wieder durch die Oeffnung eines Drahtzuges, woraus es eben gekommen ist, durchgehen lassen will; selbst dann ist es noch der Fall, nachdem es 6, 8 und selbst 10 Mal durchgegangen ist. Der Silberdraht dagegen, welcher in Wasserstoff geglüht war, und dadurch einen grössern Durchmesser erhalten hatte, als der der Oeffnung des Drahtzuges war, durch welche er gezogen wurde, konnte dessen ungeachtet blos mit zwei Fingern wieder durchgezogen werden; er war so weich und biegsam wie Blei, und wurde bei einmaligem Wiederdurchziehen durch den Drahtzug wieder straff.

Drahtzuge gekommen war. Noch machte ich die Bemerkung, dass gehärtete Drähte, welche mehrfach gebogen waren, und die ich mit grosser Sorgfalt wieder gerade gemacht hatte, ihre gerade Richtung in ein oder zwei Tagen verloren. Herr Savart hat bereits Bewegungen in dem Innern fester Körper beobachtet (Ann. de ch. et de phys. Mai 1829).

Um die Abhandlung, die ich liefern wollte, ganz auszufüllen, und meine Versuche zu vervollständigen, blieb mir noch übrig, die Zähigkeit von Drähten von verschiedenen Durchmessern und verschiedener Beschaffenheit zu bestimmen. Zu diesem Behufe wendete ich Drähte an, welche von denselben Nummern wie die schon angeführten, und ausserdem noch andere Drähte, die eigens dazu durch zwei Oeffnungen eines Drahtzuges, welche die Nummern 17 und 18 hatten, gezogen waren; mit diesen Nummern werde ich sie alle Mal in der Folge bezeichnen.

In folgender Tabelle findet man die Mittelzahlen aus viermaligen Messungen ihrer Durchmesser.

Fünfte Tabelle.

Durchmesser der Drähte, deren Cohäsion gemessen wurde.

Name der Drähte	Num.	Gehärtet	Geglüht		
			In Wasserstoff	In Kohlensäure	An der Luft
Eisen	1	0,3500	3,3830	0,3830	0,3750 *)
	17	0,5000	0,5205		0,5400
	18	0,5135	0,5712		
Kupfer	1	0,5000	0,5312	0,5387	0,5375
	2	0,7125	0,7237	0,7000	0,7325
	17	0,4825	0,5375	0,5062	0,5087
	18	0,4962	0,5812	0,5212	0,5275
Messing	1	0,1750	0,1825	0,1825	0,1825
	2	0,6500	0,7200	0,7200	0,6960
	3	0,6675	0,7087		0,7200
	17	0,4718	0,5275		0,5250
	18	0,5185	0,5712	0,5700	0,5700.

*) Diese Messung wurde mit einem Drahte vorgenommen, von dem ich erst ein Oxydhäutchen hatte abnehmen müssen; sonst wäre sein Durchmesser 0,3850.

Sechste Tabelle.

Angabe der Gewichte, die angewendet werden mussten, um die Drähte zu zerreissen, deren Durchmesser in der fünften Tabelle angegeben sind.

Name d. Drähte	Num.	Drähte			
		Gehärtet	Geglüht		
			In Wasserstoff	An der Luft	In Kohlensäure
Eisen	1	11^{k},547	5^{k},425	4^{k},582	4^{k},479
		12,144	5,519	4,404	4,527
		11,824	5,492	5,037	4,527
	17	14,042	9,829	9,738	
		15,457	9,498	9,737	
		15,427	9,375		
	18	17,362	8,885		
		17,357	11,604		
		18,097			
Kupfer	1	9^{k},794	4^{k},097	5^{k},722	6^{k},777
		10,659	3,936	6,347	6,687
		10,614	4,244	5,907	6,795
	2	13,065		9,844	10,600
		14,312		9,597	11,048
		15,329		9,907	10,747
	17	8,157	3^{k},904	5,025	5,579
		7,212	4,113	5,200	5,619
				5,000	5,579
	18	9,807	2,767	5,812	6,572
		10,418	3,214	5,720	6,532
		8,999	4,316	5,745	
Messing	1	2^{k},092	1^{k},086	1^{k},132	1^{k},225
		1,975	1,185	1,094	1,135
			1,119	1,090	1,130
	2	27,707	15,157		15,442
		26,900	15,112		15,534
		23,065	15,401		15,642
	3	28,462	15,449	14,983	
		24,544	17,799	15,707	
			15,017	15,602	
	17	15,660	9,829	9,738	
		14,184	9,498	9,737	
			9,375		
	18	16,267	9,992	9,707	8,600
		16,177	9,619	10,287	8,230.
		16,077	10,157	9,800	

Da ich besorgte, die Luft, der Wasserstoff und die Kohlensäure, worin die Metalldrähte geglüht wurden, möchten eine Veränderung in ihrer Beschaffenheit bewirkt haben, so glaubte ich Platindrähte, die an der Luft selbst bei den höchsten Temperaturgraden unveränderlich sind, glühen zu müssen, um ein überzeugendes Resultat zu erhalten.

Durchmesser der Platindrähte.

Vor dem Glühen	. .	$= 0^{mm},12675$
Nach dem Glühen	. .	$= 0\ \ ,19000.$

Gewicht, welches angewendet werden musste, um sie zu zerreissen.

Gehärtetes Platin	Geglühtes Platin
$1^k,565$	$0^k,912$
1 ,457	1 ,021
1 ,370	0 ,962.

Das Resultat dieser Versuche stimmt mit dem der früheren überein. Sie zeigen zur Genüge, dass die Zähigkeit der Metalldrähte durch das Glühen beträchtlich vermindert wird, und dass, wenn man genöthigt ist, sie dieser Operation zu unterwerfen, um sie auszuziehen, diess nicht deshalb geschieht, weil ihre Zähigkeit vermindert wird, sondern weil durch das Zurücktreten der Molecüle in ihren Normalzustand, sie eine neue Anordnung annehmen können.

Das Gold, welches hinlänglich als das dehnbarste Metall bekannt ist, verliert so viel von seiner Zähigkeit, dass man diese Operation nicht damit vornehmen kann, um es auszuziehen, aber es kann auch beim Heraustreten aus einer weiten Oeffnung des Drahtzuges, in eine sehr enge Oeffnung gehen, und sich gleichfalls noch mit grosser Leichtigkeit ausziehen lassen.

Man wird bemerkt haben, dass die Zähigkeit des Kupfers viel geringer war, als die des Messings, welches sich in dieser Hinsicht dem Eisen nähert. Man wird also in allen Fällen, wo man Lasten aufhängen will, dem Messing vor dem Kupfer den Vorzug geben müssen, statt des letzteren wird man selbst das Eisen anwenden können, wenn man nicht zu befürchten hat, dass diess letztere Metall zu sehr durch Oxydation leidet. Jedoch in keinem Falle der Art wird man geglühte Drähte anwenden dürfen.

Da der Durchmesser der Drähte durch das Glühen ver-

grössert, und ihre Zähigkeit zu gleicher Zeit verringert wird, so kann man hieraus schliessen, dass das Annähern der Molecüle, aus welchen die Körper bestehen, die Cohäsion derselben beträchtlich vermehre.

Diese Bemerkung, welche als der Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes angesehen werden könnte, darf nur unter gewissen Bedingungen für ein constantes Verhältniss gelten; denn es ist augenscheinlich, dass die molecülaire Constitution der Körper (und die einfachen Körper scheinen molecülair zusammengesetzt zu sein, wie die andern) nur bei gewissen Druckgraden Statt finden kann; ebenso wie der feste, flüssige oder gasförmige Zustand der Körper, und eine grosse Zahl zusammengesetzter Verbindungen, nur bei gewissen Temperaturgraden bestehen können.

Die vermehrte Cohäsion der Metalldrähte durch das Annähern der sie bildenden Molecüle erklärt sehr gut, wie es kommt, dass die sehr feinen gehärteten Drähte, eine grössere Zähigkeit, als die dicken Drähte besitzen, wenn man sie hinsichtlich ihres Quadratdurchschnitts vergleicht; denn wenn der Drahtzug die Drähte bis zu einer gewissen Tiefe härtet, so ist es ganz natürlich anzunehmen, dass Drähte von kleinem Durchmesser durch und durch gehärtet werden, während diess die starken nur an ihrer äussern Oberfläche sein können. Diess wird übrigens durch die Vergleichung der Dichtigkeiten der Drähte von demselben Metall, doch von verschiedenen Durchmessern, so wie durch ihre, beim Glühen eintretende Volumsveränderung bewiesen.

Aus der Art von Umhüllung, die die gehärteten Drähte umgiebt, erklärt sich der Irrthum, in den man gefallen ist, anzunehmen, dass diese Drähte weniger cohärent, als die geglühten wären, weil sie leichter zu zerbrechen sind, wenn man sie nach entgegengesetzten Richtungen biegt. Denn da ihre Molecüle einander sehr nahe liegen, so kommt es, dass bei einer Biegung sie sich auf der concaven Seite der Krümmung innerhalb der Grenzen ihrer Wirkung gegen einander stemmen, während die auf der äussern Krümmung sich bald über ihre Attractionssphäre hinaus versetzt finden, und zwar diess um so schneller, je weniger die sehr genäherten Molecüle sich über einander schieben können, ohne zugleich ihre attractiven

Abstände zu verlieren. Bei den geglühten Drähten kann diess nicht so leicht geschehen, denn bei diesen können die Molecüle, welche auf der innern Krümmung einer Biegung liegen, sich einander genähert haben, weshalb die Molecüle der äusseren Krümmung um so weniger von einander getrennt sein werden. Hierzu kommt noch, dass sie sich verschieben können, ohne sich jedoch so leicht zu trennen, wie die von den gehärteten Drähten.

Da ich eine grosse Menge von Dichtigkeiten genommen hatte, um das mir bei dieser Arbeit vorgesteckte Ziel zu erreichen, und mir auch daran lag, die Veränderungen zu bestimmen, welche sie bei ein und demselben Körper erleiden konnten, je nachdem er auf die eine oder andere Weise bereitet war, so glaubte ich sie zusammenstellen zu müssen, damit man sehen könne, wie verschieden sie selbst bei der sorgfältigsten Bereitungsweise sind.

Eisen. Gehärtete Drähte = 7,6305; geglühte Drähte = 7,600; gehärtete Drähte, ausgewalzt = 7,7169; geglühte Drähte, ausgewalzt = 7,7312; gehämmertes Eisen = 7,7433.

Kupfer, zu einem König geschmolzen und langsam abgekühlt = 8,4525; gehärtete Drähte = 8,6225; geglühte Drähte = 8,3912; gehärtete Drähte, ausgewalzt = 8,7059; geglühte Drähte, ausgewalzt = 8,8787; gehämmertes Kupfer = 8,8893.

Messing. Geglühte Drähte = 8,3758; ausgezogene Drähte = 8,4281; gehärtete Drähte, ausgewalzt = 8,4931; geglühte Drähte, ausgewalzt = 8,4719; gehämmertes Messing = 8,5079.

Silber, zu einem König geschmolzen und langsam abgekühlt = 10,1053; als König ausgewalzt = 10,5513; gehämmert = 10,4476; granulirt = 9,6323; brüchig = 9,8463; in Blättchen krystallisirt = 9,5538; in Drähten von $1^{mm},8675$ Durchmesser = 10,4913.

Legirung aus 9 Silber und 1 Kupfer, zu einem König geschmolzen und langsam erkaltet = 10,5988; im ganzen Stück ausgewalzt = 10,0894; durch den Balancier gehärtet = 10,3916; gehämmert = 10,2208; durch den Balancier gehärtet und nachher geglüht = 9,933; als Draht von $1^{mm},8935$ Durchmesser = 10,3169.

Legirung aus 4 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn, zu ei-

nem König geschmolzen und langsam abgekühlt = 8,4389; gehämmert = 8,8893; gehärtet = 7,9322.

Allgemeine Folgerungen.

Aus den Versuchen, die den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, geht hervor: 1) dass ein Metalldraht sehr unregelmässig auf seinem Umfange ist; 2) dass es bei Anwendung von ähnlichen Vorsichtsmaassregeln unmöglich ist, Drähte von verschiedener Beschaffenheit und gleichen Durchmessern zu erhalten, wenn man sie durch eine einzige Oeffnung des Drahtzuges auszieht; 3) dass, wenn man sie auszieht, sie eine Verlängerung auf Kosten des Durchmessers, und bisweilen auch durch die Vergrösserung des Abstandes erleiden, welcher die Molecüle trennt, aus denen sie bestehen; 4) dass die Dichtigkeit der Drähte, die weniger als $0^{mm},5$ Durchmesser haben, im Vergleich zu denen anderer Zubereitungsarten derselben Metalle, sehr beträchtlich ist; 5) dass die Drähte von $0^{mm},5$ Durchmesser und darüber, weniger dicht sind, als die Bleche, welche durch Auswalzen dieser Drähte theils nach, theils vor dem Glühen bereitet sind; 6) dass das Härten die Zähigkeit der Metalle in beträchtlichem Grade vermehrt.

III.

Gewinnung des Goldes und Silbers aus den Farbewassern der Goldarbeiter.

(L'Institut 4ème année No. 148.)

In einer der letzten Sitzungen der Brüsseler Akademie d[er] Wissenschaften kam eine Abhandlung des Herrn Jacqu[e]myns, Prof. der Chemie zu Gent, über das Farbewasser [der] Goldarbeiter, die er an dieselbe eingesandt hatte, zur Spra[che]. Der Verfasser wurde durch eine unlängst von Herrn Berth[ier] bekannt gemachte Abhandlung, über das Färben der Goldar[bei]ten (d. J. Bd. VII. 214) zu diesen Untersuchungen veranl[asst].

Nach Herrn Berthier ist das allgemein angewendete V[er]fahren sehr mangelhaft, weil das Resultat mit Silber leg[irtes] Gold, und mit Gold legirtes Silber giebt.

Nach demselben wäre das beste Verfahren diess, das Ch[lor]silber durch Zusatz von Wasser erst auszuscheiden, dann

iederauflösung des basischen Alauns und des Kupferchlorürs
hwefelsäure oder Salzsäure hinzuzusetzen, und den hierbei
rückbleibenden Rückstand von Chlorsilber mit kohlensaurem
atron oder Kalk u. dgl. zu schmelzen, und endlich das Gold
ls der Flüssigkeit mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls, oder
leesäure und kleesaurer Salze niederzuschlagen.

Folgendes sind die Resultate die Herr Jacquemyns bei
inem Versuche gefunden hat:

1) Das Verfahren des Herrn Berthier, das Gold und
ber aus den Farbewassern zu gewinnen, entspricht nicht
n, was dieser Chemiker davon angiebt, und kann direct blos
dfreies Silber liefern.

2) Was die Wasch-Flüssigkeit anlangt, so ist die Ber-
ier'sche Methode überall genau.

Um das Gold aus diesen Wassern abzuscheiden, muss man
rst untersuchen, ob sie sich bei Zusatz von reinem Wasser
en, oder nicht. Im ersteren Falle würde man sie mit Was-
verdünnen, sich setzen lassen und den Niederschlag aus
orsilber zu dem Niederschlage der Wasser thun müssen.
zweiten Falle würde es, wie ich gefunden habe, unnütz
n, Wasser zuzusetzen. Enthält die Flüssigkeit kein Chlor-
ber, oder ist dasselbe durch Zusatz von Wasser abgeschie-
n, so wird man das Gold rein erhalten, wenn man zu einem
tre der Flüssigkeit 10 bis 15 Gr. saures oxalsaures Kali
Sauerkleesalz) zusetzt, und sie dann sieden lässt.

Um aus den Niederschlägen die edlen Metalle zu gewin-
en, wird man auf ein Kilogramm davon 1½ Litre Wasser und
ünf Centilitre Schwefelsäure zusetzen müssen, die Flüssigkeit
ieden lassen, sie siedend filtriren, und die abfiltrirte Flüssig-
eit, um den Alaun daraus zu erhalten, erkalten lassen müs-
n. Zugleich muss man den Niederschlag auf dem Filter mit
edendem Wasser aussüssen, ihn trocknen lassen, und dann
it gewöhnlicher Pottasche schmelzen. So wird man einen
ldhaltigen Silberkönig erhalten, mit dem man nun sogleich
e gewöhnliche Scheidungsmethode vornehmen kann.

IV.

Versuche über den Schutz des Eisens gegen die Wirkung des Salzwassers,

von

T. Tassel Grant.

(Aus the London and Edinburgh philosophical Mag. third serie No. 45. February 1836. S. 128.)

In Bezug auf die in diesem Journ. Bd. VII. 129. 13 aufgeführten Versuche, um Eisen gegen die Einwirkung de Salzwassers zu schützen, habe auch ich eine Reihe ähnliche Versuche angestellt. Ich wurde in der Absicht dazu veran lasst, um ein Mittel aufzufinden gegen die bedeutende aus de Oxydation entspringende Abnutzung der jetzt allgemein in de Marine gebrauchten Wasserbehälter zur Aufbewahrung des süs- sen Wassers. Zuerst nietete ich eine kleine Zinkplatte von Zoll ins Gevierte und $^1/_{16}$ Zoll Dicke, mit eisernen Nägeln a ein Stück von einer Eisenplatte, das 6 Zoll ins Gevierte ent- hielt, so dass die zwei Metalle sich gänzlich einander berühr- ten, und legte diess in sechs Gallonen Quellwasser. Zugleic legte ich auch ein Stück Eisenplatte von denselben Dimensio- nen, jedoch ohne Zink, in Wasser von derselben Quantität un Qualität. Nach Verlauf von 30 Tagen boten die zwei Stücke Eisen fast dasselbe Aussehn dar: es war nämlich Oxydation bemerkbar, und sie war bei beiden bis zu demselben Grade ge- diehen. Ich wiederholte den Versuch mit Protectoren von grös- sern Dimensionen und erhielt immer noch kein befriedigendes Resultat; und ich habe noch andre Versuche vor, bei denen die zwei Metalle hinsichtlich der Grösse einander näher kom- men, es ist aber noch nicht Zeit genug verflossen, um ein rich- tiges Urtheil über das Resultat fällen zu können. Versuche mit den zwei in Salzwasser in Berührung gesetzten Metallen, um statt die Schiffsboden mit Kupfer, sie vielmehr mit Eisen zu bekleiden, haben mich auch beschäftigt und verschiedene Resultate geliefert. Soweit diese Versuche vorgerückt sind, fürchte ich, dass sie wahrscheinlich nicht den grossen Vortheil gewähren, den ich zuerst vermuthete. Obgleich darüber kein Zweifel entstehen kann, dass Zink das Eisen gegen Oxydation schütze, da blosse elektrische, durch Berührung der zwei Me-

lle bei Anwesenheit der Flüssigkeit entspringende Wirkung
ess bewirken wird, so habe ich doch in allen Fällen gefun-
en, dass das Rosten des Zinkes sehr beträchtlich sei. Fol-
ender Versuch zeigt, bis zu welchem Grade dasselbe erfolge.

Es wurden zwei Stücken einer Eisenplatte an ein Stück
olz befestigt, das eine mit neun Zinknägeln, das andre mit
erselben Anzahl eiserner Nägel, unter deren Kopfe sich bei
dem ein Stück Zink von $3/_8$ Zoll im Durchmesser befand.
in drittes Stück der Eisenplatte wurde an das Holz, aber
os mit eisernen Nägeln befestigt. Darauf wurde das Bret in
e See geworfen, und nach Verlauf von 30 Tagen fand ich,
ass die Köpfe von sechs unter den neun Zinknägeln gänzlich
erschwunden, und die Stücken Zink so sehr zerfressen waren,
ass blos ein sehr kleiner Theil vom Zinke übrig blieb. Bis
u diesem Zeitpuncte war das geschützte Eisen frei von Oxy-
ation, während das unbeschützte Eisen vollkommen oxydirt
war. Dieser Versuch ist mehrmals mit demselben Erfolge wie-
derholt worden, was deutlich zeigt, dass, obgleich das Zink
völlig das Eisen beschützte, das Zink selbst genau im Verhält-
nisse zu dem Schutze verrostete, den es dem Eisen gewährte.
Versuche haben auch bewiesen, dass dasselbe Uebel, welches
bewirkte, dass Sir Humphry Davy's System keinen prakti-
schen Nutzen habe, um das an den Schiffsboden befindliche
Kupfer gegen Oxydation zu schützen, sich auch bis zu einem
gewissen Grade in Bezug auf das geschützte Eisen zeige; dass
nämlich, wenn man dasselbe etwas negativ macht, eine kalk-
artige Substanz an seiner Oberfläche abgesetzt wird, und dass
auch eine vegetabilische Substanz der See sich in kurzer Zeit
an das Eisen anhänge, obgleich in einem viel geringern Grade
als bei den Versuchen, die an den Boden der Boote angestellt
worden sind, die der beständigen Reibung des bei ihnen vor-
beigehenden Wassers ausgesetzt sind.

Bei den in stillem Wasser angestellten Versuchen zeigte
sich an dem Eisen vegetabilische Substanz sechs Wochen, nach-
dem es hineingelegt worden war, obgleich während dieses Zeit-
raums ein starker elektrischer Strom durchgeleitet worden war.
Die Resultate der Versuche, so weit dieselben vorgerückt sind,
führen mich daher zu folgenden Schlüssen. Erstens schützt Ei-
sen und Zink in Verbindung gebracht, das erstere im süssen

Wasser nicht gegen Oxydation; zweitens, dass, wenn Ei
Zink im Salzwasser in Verbindung gesetzt werden, da
zwar geschützt wird, dass sich aber eine kalkartige u
getabilische Substanz an demselben erzeugt; drittens,
demselben Verhältnisse, in welchem das Eisen vom Zin
schützt wird, das Zink selbst dem Rosten unterworfen i

Ich bemerke jedoch dabei, dass, obgleich diese Ve
nicht so günstig sind, als man wünschen möchte, ich si
nesweges für so entschieden halte, um jede weitere Un
chung unnöthig zu machen.

Ritter stellte früher eine Theorie über die Natur des Wassers auf, und betrachtete es als einen einfachen Körper. Seiner Ansicht zufolge waren die Wassertheilchen, welche durch die Repulsivkraft der negativen Elektricität sich in Gas verwandelten und sich am negativen Pol ansammelten, derjenige Körper, welchen wir jetzt Wasserstoff nennen. Im Gegentheil wiederum lieferte nach Ritter, die um die Wassertheilchen angehäufte positive Elektricität das Sauerstoffgas. In beiden Fällen ist also der wägbare Körper das Wasser, und die Elektricität trägt durchaus nichts zu ihrem Gewichte bei. Demnach lässt sich ihr Volum, ihre Dichtigkeit, so wie ihr ganzes chemisches Verhalten, allerdings ohne alle Schwierigkeit erklären; allein diese Theorie führt zu nichts, ja sie kann selbst ungereimt erscheinen, wenn man sie aus dem engen Kreise reisst, in welchen sie ihr Urheber eingeschlossen hat. Man muss sie also als ein geistiges Spiel betrachten, welches keine Beachtung verdient.

Eine andere Ansicht, welche darin besteht, dass man gewisse Verbindungen ganz einfach aus Elementen zusammengesetzt betrachtet, während man viele andere für Verbindungen ansieht, die erst aus der Vereinigung binär zusammengesetzter Körper hervorgegangen sein sollen, führt ebenfalls zu nichts, lässt nichts voraussehen, und ist zwar auf alle Fälle anwendbar, ohne jedoch genügende Aufschlüsse zu geben. Es ergiebt sich hieraus, dass diese Theorie durchaus keinen Nutzen gewährt, und sogar oft gefährlich werden kann.

Es ist ungefähr dasselbe, wenn man im Allgemeinen alle präexistirenden Verbindungen in den zusammengesetztern organischen Körpern leugnet. In diesem Falle aber sind die Ansichten wenigstens consequent und verdienen den Namen einer allgemein gültigen Theorie. Mehrere Chemiker haben diese Ansicht aufgestellt, und in der letzten Zeit haben sie namentlich zwei Männer gleichzeitig entwickelt. Es beruht dieselbe auf eigenthümlichen Ideen von der Form und Anordnung der kleinsten Körpertheilchen. Nach der Meinung dieser beiden Naturforscher wäre es nicht möglich, sich die mechanische Structur der zusammengesetzten Atome vorzustellen, wenn man nämlich annehmen wollte, dass die binären Verbindungen ihre Existenz

behaupten, wenn z. B. eine Säure und eine Basis ein Salz bilden.

Man kann den Resultaten ähnlicher Speculationen bei dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse kein volles Vertrauen schenken, denn während der eine dieser Autoren die kleinsten Theilchen als Kugeln betrachtet, behauptet der andere, es seien Würfel.

Weit entfernt, ein solches Argument gegen den Grundsatz dieser Lehre aufbringen zu wollen, scheint es mir weit vernünftiger zu sein, vielmehr daraus zu schliessen, dass überhaupt über die mechanische Structur der Atome sich noch nichts Genügendes sagen lässt, weil zwei so verschiedene Hypothesen durchaus nicht zum erwünschten Ziele führen. Es verdient in dieser Beziehung die Chemie gerade keinen Vorwurf, sondern wir gelangen hierdurch nur zu der Einsicht, dass unsere Kenntnisse über die Anordnung der kleinsten Körpertheilchen noch sehr unvollkommen sind, und dass vorzüglich diess die Ursache unserer Verlegenheit ist.

Wenn wir uns etwas zu dieser letzten Ansicht hinneigen, so wollen wir jedoch dadurch Niemand entmuthigen, der sich etwa diesen schwierigen Untersuchungen widmen möchte. Im Gegentheil müssen wir zu solchen Arbeiten aufmuntern, die übrigens jetzt mehr in das Bereich der Physik, als in das der Chemie gehören.

Bis jetzt machte sich die Chemie es vorzüglich zur Aufgabe, Thatsachen zu sammeln, sie ihren Analogien nach zu gruppiren, Folgerungen in Beziehung auf ihre Verwandtschaft daraus zu ziehen, und endlich diese durch Versuche zu bestätigen, die allmählig immer feiner wurden, und mehr Sicherheit gewährten. Auf diesem Wege erhob sich nun die Chemie zu Betrachtungen, welche nach und nach hoffentlich uns tiefer in die Natur der kleinsten Körpertheilchen eindringen lassen werden.

Vergleichen wir diese Methode mit der Methode a priori, die von ausgezeichneten Naturforschern versucht worden, so erkennen wir bald, dass letztere stets fruchtlos geblieben ist, und nie zu erwünschten Resultaten geführt hat. Es hat dieselbe im Gegentheil einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Wissenschaft geübt, indem sie den Geist von dem experimentellen Verfahren abzog; und nie hat sie irgend etwas geleistet,

as sich mit den schönen Resultaten vergleichen liesse, welche
e moderne Chemie lieferte.

Die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns also, dass die
isgezeichnetsten Köpfe darin fehlten, dass sie abstracte Be-
riffe und Ansichten über die Anordnung der Atome in den
örpern aufstellten, und nur davon erst zur speciellen Betrach-
ing der einzelnen Thatsachen übergingen. Sie beweist uns
rner, dass die bescheidensten Bemühungen der Chemiker, die
ch von speciellen Thatsachen zu allgemeinen Ideen erhoben,
i Gegentheil schon einzelne sichere Aufschlüsse über die Ge-
eimnisse der Molecülar-Zusammensetzung der Körper geben.
ieraus darf man also wohl auch schliessen, dass die bei che-
ischen Untersuchungen befolgte Methode nicht so fehlerhaft
t, dass man ohne hinreichenden Grund die Schlüsse, zu de-
en sie führt, ganz verwerfen dürfte. Das Zutrauen, welches
ese Methode zu verdienen scheint, berechtigt uns vielmehr,
s als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass die einfachen Kör
er binäre Verbindungen bilden, und dass diese dann, ohne
ire Eigenschaften einzubüssen, sich mit einander vereinigen
önnen, um Salze u. s. w. zu bilden.

Diejenigen speculativen Versuche, welche dahin abzielen,
ie jetzt herrschende Ansicht ganz zu verwerfen, können vor-
rst, da sie nicht auf Thatsachen sich gründen, hier nicht wei-
r beachtet werden. Wir nehmen daher, so lange bis das Ge-
entheil bewiesen wird, an, dass die Elemente der binären Ver-
ndungen auch in den Salzen die primitive Anordnung ihrer
heilchen beibehalten.

Untersucht man die in der organischen Natur vorkommen-
n Verbindungen, und geht dabei von der in der unorga-
schen Chemie allgemein geltenden Ansicht aus, so findet man
sehr zweckmässig, die organischen Producte in zwei scharf
rschiedene Classen einzutheilen.

Die ältern Chemiker haben so viele Körper unter dem Na-
en von organischen Stoffen, wenn sie nämlich blos deren Ur-
rung berücksichtigten, zusammengeworfen, dass es jetzt gar
cht überraschen darf, wenn man ein fast unentwirrbares Chaos
rfindet.

Eine organische Substanz muss, um in chemischer Hin-
cht als Species gelten zu können, gewisse Eigenschaften be-

sitzen, welche kurz zusammengefasst werden können. Ist sie krystallisirbar oder verflüchtiget sie sich unzersetzt bei einer bestimmten Temperatur, so kann man sicher sein, dass es eine eigenthümliche Substanz ist. Fehlen ihr diese Eigenschaften, und sie kann, wenigstens ohne sich zu zersetzen, Verbindungen geben, welche jene Eigenschaften besitzen, so ist es wahrscheinlich, dass der Körper ein reiner und eigenthümlicher ist. Hat derselbe endlich keinen dieser Charaktere aufzuweisen, so ist es höchst wahrscheinlich, dass er blos ein Gemenge von verschiedenen Stoffen ist.

In einem solchen Falle muss man der Physiologie die Beschreibung der Substanzen überlassen, welche nur als einzelne Organe oder sogar als Theile von Organen anzusehen sind, wie z. B. die Holzfaser, der thierische Faserstoff, die Stärke und so viele andere zusammengesetzte Producte der Lebens-Kraft, die den Chemiker nur als der erste Gegenstand seiner Operationen interessiren können. Es verhält sich hiermit gerade wie mit den Mineralien, deren Aufzählung und Beschreibung wir ebenfalls der Mineralogie überlassen, und dieselben nur gebrauchen, um die darin enthaltenen genau bestimmten Körper daraus abzuscheiden, oder aus ihren Bestandtheilen andere Verbindungen darzustellen.

Ich beschränke daher die organische Chemie auf das Studium genau bestimmter Verbindungen, welche in der organischen Welt vorkommen, oder auch solcher Producte, welche durch die chemische Reaction anderer Körper auf organische Substanzen erzeugt werden. Es drängt sich hier aber sogleich die Bemerkung auf, dass diese Definition ausschliesslich wieder auf den Ursprung der Körper gegründet ist, und durchaus in keiner Beziehung zu ihrer Natur selbst steht. Vergeblich suchte ich nach einer andern Definition, und gerade weil ich nicht im Stande war, eine bessere zu finden, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass die organische Chemie von der unorganischen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernste behaupten wollen, dass das Cyan und der Kohlenwasserstoff, welche beide einzig und allein immer nur bei der Zersetzung organischer Stoffe zum V schein kommen, der Mineralchemie angehörende Producte se während die Sauerkleesäure, der Alkohol, der Aether,

chwefelweinsäure, der Harnstoff organische Substanzen wä-
n? Ich suche vergebens nach einem Unterschiede, welcher
ese Körper von einander zu trennen vermöchte, finde aber
ırchaus keinen.

Meiner Meinung nach giebt es keine eigentlichen organi-
hen Stoffe. Nämlich ich erblicke nur in den organisirten We-
n sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem
omente ihres Entstehens einwirken und auf solche Weise aus
enigen Elementen sehr verschiedene *unorganische Verbindun-
n* erzeugen.

Die lebenden Wesen realisiren nun, hinsichtlich der Ver-
ndungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Luft und des
assers, dasjenige, was die grossen Erdrevolutionen in Be-
ehung auf die Verbindungen der Kieselsäure mit den sich ihr
ırbietenden Basen hervorgebracht haben. In beiden Fällen
igen sich dieselben verwickelten Verhältnisse. Diejenigen
hemiker, welche behaupten, dass die organischen Substanzen
ınz eigenthümlich zusammengesetzt sind, scheinen mir ihre
nsicht eben sowohl begründet zu haben, als diejenigen Mi-
ralogen, welche in den Mineralien etwas anderes als ge-
öhnliche chemische Verbindungen erblicken wollen. Berze-
us, der so lange gegen diese Ansichten kämpfte, und end-
ch hinsichtlich der Mineralspecien einen vollkommenen Sieg
rang, war doch in der organischen Chemie anderer Meinung,
ıd liess sich hier, wie mir scheint, durch dieselben Ideen
iten, welche er in diesem besondern Falle bereits als unhalt-
ır widerlegt hatte.

Ich glaube die Ursachen, welche eine Trennung der un-
ganischen Chemie von der organischen herbeiführten, können
folgenden Betrachtungen kurz zusammengefasst werden.

In der organischen Chemie kann eine kleine Anzahl Ele-
ente eine grosse Menge von Verbindungen erzeugen. Diese
erbindungen aber sind nicht sehr beständig, und verändern
ch ausserordentlich leicht. Die Mischungsgesetze, welche in
r unorganischen Natur aufgefunden wurden, sind zur Erklä-
ıng der in der organischen Natur beobachteten Thatsachen un-
ıreichend, gerade als wenn in denselben noch eine Art von
ıeben zurückbliebe, und ihnen das Siegel der Eigenthümlichkeit
ıfdrückte, woran dieselben sogleich erkannt werden können:

So erkläre ich mir, wie die Chemiker, welche anfangs, blos um die ungeheure Mannigfaltigkeit von Stoffen zu ordnen, alle Substanzen organischen Ursprungs zusammenstellten, und zuletzt diese Classification als vernünftig begründet ansahen.

Allein es war, wie ich bereits erwähnt habe, leicht begreiflich, dass der Kohlenstoff, die Luft und das Wasser, unter so vielerlei Formen und in so verschiedenen Apparaten auf einander wirkend, so mannigfaltige Verbindungen in der organischen Natur erzeugen konnten. Sehen wir nicht auch, wie selbst die unorganische Chemie in dem Maasse complicirt wird, als wir neue wirksame Agentien entdecken?

Die Unbeständigkeit der organischen Verbindungen und ihre besondern Modificationen sind Thatsachen, welche man schon im Voraus vermuthen konnte, sobald man wahrnahm, dass die Elemente, aus denen sie sich erzeugen, so mannigfaltige Verbindungen mit einander zu bilden fähig sind.

Seit langer Zeit schon habe ich übrigens einen Charakter erkannt, der sich in vielen organischen Substanzen darstellt, wenn man nämlich annimmt, dass die Anordnung ihrer kleinsten Theilchen so ist, wie ich es mir vorstelle. Dieser Charakter zeigt sich so selten in der Mineralchemie, dass man, streng genommen, darin die Erklärung der Eigenschaften suchen könnte, welche die organischen Verbindungen von allen übrigen zu unterscheiden scheinen.

Es existiren in vielen organischen Körpern wahrscheinlich zwei binäre Verbindungen in einem differenten elektrischen Zustande, und in jedem derselben findet sich ein gemeinschaftliches Element, nämlich der Kohlenstoff. Während nun der Kohlenstoff in der Säure elektropositiv ist, befindet er sich in der Basis als elektronegativer Bestandtheil.

Dieses Verhältniss zeigt sich in der Mineralchemie nirgends als bei dem salpetersauren Ammoniak, in welchem sich der Stickstoff in zwei entgegengesetzten Zuständen in Säure und Basis befindet.

Der Oxaläther z. B., der als eine Verbindung von Sauerkleesäure, Kohlenwasserstoff und Wasser betrachtet wird, enthält Kohlenstoff in der Säure als positiven und in der Basis al[s] negativen Bestandtheil. Daraus lässt sich nun folgern, dass [d]ie Elemente sich auf mannigfaltige Weise gruppiren können. A[...]

lein anstatt diese Regel auf die Elemente der organischen Körper zu beschränken, glaube ich wohl kühn behaupten zu dürfen, dass sie sich später noch auf alle ausdehnen wird.

Wenn ich wünsche, dass die unnütze Scheidewand, welche beide Naturreiche bisher noch trennt, bald fallen möchte, so rührt diess nur allein von der innigen Ueberzeugung her, dass die künftigen Fortschritte der allgemeinen Chemie besonders der Anwendung der in der organischen Chemie aufgefundenen Gesetze zugeschrieben werden müssen. Die Natur hat, indem sie unter unsern Augen drei oder vier Elemente so mannigfaltig gestaltet, uns gelehrt, was man von der erst in der Entwickelung begriffenen Wissenschaft in Zukunft hoffen darf, und welche Hülfsquellen ihr zu Gebote stehen, wenn man im Stande sein wird, auch die übrigen Elemente nach denselben Gesetzen mit einander zu vereinigen.

Es darf also nicht überraschen, dass die organische Chemie uns neue Vorbilder darbietet; ich bin im Gegentheil erstaunt, dass sie nicht verschiedener sind, als die entsprechenden Mineraltypen; auch bin ich weit entfernt, mich darauf zu beschränken, Gesetze aus der Mineralchemie auf die organische Chemie anwenden zu wollen, vielmehr glaube ich, dass einst und vielleicht bald die organische Chemie zum Muster für die Mineralchemie wird dienen können.

So werden dann die genauer erforschten organischen Körper sich einfachern Gesetzen unterordnen lassen, während die besser erkannten Kräfte der Mineralchemie zusammengesetztere Verbindungen erzeugen. Man wird also erst später beide Zweige der Chemie mit einander vereinigen müssen, denn obschon man bereits die Nothwendigkeit davon einsieht, so würde es für jetzt doch noch zu früh sein.

Nach dieser Annahme wird es den Leser nicht mehr überraschen, zu sehen, dass es organische Körper giebt, welche, vermöge ihrer Eigenschaften, leicht zu Mineralsubstanzen gestellt werden können, während wieder andere, minder genau erkannte, sich sehr weit davon zu entfernen scheinen.

Die Theorien, welche nun besprochen werden sollen, sind lerdings noch nicht für absolute Wahrheiten zu nehmen, und kann jeder davon halten, was ihm gut dünkt. Eben so ıchtet es ein, dass die ersten Urheber derselben, oder dieje-

nigen, deren Ansichten ganz damit übereinstimmen, keineswegés nur allein den Ausdruck der Wahrheit darin zu erblicken glauben. Diese Theorien können gegenwärtig nur als nützlich betrachtet werden, denn sie haben den Zweck, eine grosse Menge von Körpern in Gruppen zu ordnen, theils zur Erleichterung des Studiums, theils um viele verwickelte Erscheinungen ganz einfach sich vorstellen zu können. Ausserdem wird man dadurch in den Stand gesetzt, viele neue Reactionen voraus zu sagen, oder es lässt sich auch die Existenz unbekannter Körper erschliessen, welche durch Methoden erzeugt werden können, die die Theorie uns lehrt.

Betrachtet man die vorübergehenden Theorien, welche wir in der organischen Chemie annehmen, von diesem Gesichtspuncte aus, so genügen sie schon, wenn sie die bekannten Thatsachen befriedigend erklären; liefern aber zweierlei Theorien eine gleichgute Erklärung, so muss man stets die allgemeinste und einfachste vorziehen, besonders wenn man sie zu vielen Folgerungen führt, die unmittelbar zu neuen Versuchen veranlassen.

Unabhängig von den schon früher dargestellten Gründen, welche mich veranlassen, als Grundsatz aufzustellen, dass die in der organischen Chemie waltenden Gesetze eben so einfach und klar sind als die der Mineralchemie, werde ich diess hier zum Schlusse noch ein Mal zur Sprache bringen. Dieser Idee verdanken wir in der That auch die vielen Untersuchungen, womit die organische Chemie fortwährend bereichert wird. Man macht dieselben dann nicht allein in der Absicht, das Mischungs-Verhältniss der Elemente irgend eines Körpers kennen zu lernen, sondern man trachtet auch stets, dadurch ein neues Gesetz zu entdecken, welches fruchtbringend für die weitere Entwickelung der Wissenschaft werden kann. Nun aber können diese Gesetze nur aufgestellt werden, wenn man irgend eine Anordnung der kleinsten Theilchen zugiebt, wodurch die gewöhnlich sehr complicirten Formeln vereinfacht werden, wie diess in folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

Theorie der Amide *). Die Analyse des Oxamides zeigte, dass dieser Körper besteht aus:

*) *Amid* nennt der Verfasser eine hypothetische, noch nicht is[o]lirt dargestellte Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff (Az_2H welche weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und mit a

4 Atomen Kohlenstoff
2 - Sauerstoff
2 - Stickstoff
4 - Wasserstoff,

nd da seine Reactionen beweisen, dass es sich unter mancher-
i Umständen in sauerkleesaures Ammoniak oder in Sauerklee-
äure und Ammoniak verwandelt, so ging daraus eine Theorie
ervor, die sich bald auf mehrere ähnliche Verbindungen an-
enden liess. Man betrachtete das Oxamid als eine Verbin-
ung zweier binär zusammengesetzter Elemente, und nimmt an,
ass es aus Kohlenoxyd und einem besondern Stickstoffwasser-
toff bestehe, der weniger Wasserstoff als das Ammoniak ent-
ält, und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. Das
xamid würde dann durch die Formel $C_4 O_2 + Az_2 H_4$ aus-
edrückt werden können.

Durch folgende Betrachtungen findet man leicht, welcher
on beiden Bestandtheilen als der elektronegative angesehen
erden muss: man weiss, dass überhaupt ein Körper, welcher
as Wasser zersetzt, sich der beiden Elemente desselben in
er Art bemächtigt, dass der negative Bestandtheil den Was-
erstoff und der positive den Sauerstoff anzieht. Da nun das
xamid das Wasser zersetzt, um sich in sauerkleesaures Am-
oniak zu verwandeln, so geht daraus hervor, dass der Stick-
offwasserstoff, der sich des Wasserstoffs bemächtigt, das ne-
ative Element sein muss, wogegen das Kohlenoxyd, welches
ch mit dem Sauerstoff verbindet, die elektropositive Rolle in
er Verbindung spielt.

Betrachten wir nun auch den Harnstoff auf ähnliche Weise.
s enthält derselbe

4 Atome Kohlenstoff
2 - Sauerstoff
4 - Stickstoff
8 - Wasserstoff.

Er verhält sich übrigens ganz wie das Oxamid und ver-
andelt sich in vielen Fällen unter Wasserzersetzung in koh-
nsaures Ammoniak, oder auch in Kohlensäure und Ammoniak;

rn binären Verbindungen vereinigt, gewöhnlich als ein Product
r Reaction des wasserfreien Ammoniaks auf verschiedene was-
rfreie Säuren sich darstellt. Man sehe weiter unten Oxamid,
ccinamid, Sulphamid, Carbonamid. A. u. E.

seine stöchiometrische Formel wird dann diesen Betrachtungen zufolge $C_4\ O_2\ Az_4\ H_8$, in welcher man das Kohlenoxyd und den Stickstoffwasserstoff wieder auftreten sieht, die wir bereits im Oxamid mit einander verbunden fanden. Auch hier und zwar aus gleichem Grunde spielt das Kohlenoxyd die positive und der Stickstoffwasserstoff die negative Rolle.

Die Grundsätze, nach welchen man die Eigenschaften des Oxamides und des Harnstoffs erklärt, können beinahe als der Ausdruck der Wahrheit betrachtet werden; aber eine noch gründlichere Prüfung des Verhaltens dieser Verbindungen lässt dieselben von einem höhern Gesichtspuncte aus betrachten, und leiht der Theorie der Amide ein noch grösseres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, dass Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis), ähnlich wie die Wasserstoffsäuren, übernehmen, und dann, indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerkleesaure Ammoniak sich in Oxamid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelst welcher man die Verwandlung eines salzsauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann

$$O_4\ O_3 + Az_2\ H_6 = C_4\ O_2\ Az_2\ H_4 + H_2\ O.$$

Aus ähnlichen Betrachtungen lässt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerkleesauren Ammoniaks oder der Sauerkleesäure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Oxamid in sauerkleesaures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerkleesäure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Oxamid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloxyd enthält, dessen ungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Oxamid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff *Amid*, so würde man haben:

Amidür des Kohlenoxyds $= C_2 O_4 + Az_2 H_4$ oder Oxamid; Doppelamidür des Kohlenoxydes $= C_4 O_2 + Az_4 H_8$ oder Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatsachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser voraussehen, ordnen und erklären zu können, so muss man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräumen. Um die Richtigkeit dieser Theorie zu ermitteln, muss man die Thatsachen, welche den im Oxamid angenommenen negativen und positiven Körper betreffen, so wie die Substanz selbst genau prüfen und untersuchen, ob nicht nur der Wahrscheinlichkeit nichts entgegensteht, sondern ob besonders diese Thatsachen aus einer unbestreitbaren Analogie schon erschlossen werden konnten.

Beachten wir jedoch zuförderst, dass, wenn das Ammoniak sich, obschon im entgegengesetzten Sinne, wie eine Wasserstoffsäure verhält, so muss es sich auch wie diese gegen die Metalle verhalten, weil, indem es Wasser verliert, die noch übrig bleibenden Elemente einen elektronegativen Körper bilden. Also müssen sich, indem man z. B. Kalium und Natrium mit Ammoniak erhitzt, Amidüre dieser Metalle bilden, deren Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften man vorher bestimmen kann. Diese Amidüre müssen sich nach folgender Formel bilden:

$$Az_2 H_6 K = H_2 + K,\ Az_2 H_4$$
$$Az_2 H_6 Na = H_2 + Na,\ Az_2 H_4.$$

Mit andern Worten, das Kalium und Natrium müssen, indem sie auf das Ammoniak einwirken, zwei Volume Wasserstoff liefern, wenn vier Volume Ammoniak zersetzt werden. Also müssen die erwähnten Metalle, indem sie auf Ammoniak wirken, eben so viel Wasserstoff entbinden, als wenn sie auf das Wasser einwirkten. Dieses Resultat haben genau Gay-Lussac und Thénard bei ihren zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand erhalten. Nie aber haben sie beobachtet, dass dem Volum noch doppelt so viel Ammoniak verschwunden ist, als Wasserstoff erzeugt wurde. Bei ihren Versuchen ergab sich, dass für vier Volume frei gewordenen Wasserstoff

nie mehr als sieben Ammoniak zersetzt wurden. Es sind also neue Versuche nöthig, um diesen Punct ins Klare zu setzen.

Da übrigens dasjenige, was wir als Kaliumamidür betrachten, sich durch die Einwirkung der Wärme in Stickstoff-Kalium verwandelt, und weil diese Stickstoffverbindung selbst sich in Ammoniak und Kali durch die Einwirkung des Wassers verwandelt, so muss erst untersucht werden, ob diese beiden Thatsachen sich erklären lassen. Man hat also:

$$K_3\,Az_6\,H_{12} = K_3\,Az_2 + Az_4\,H_{12}$$

$$K_3\,Az_2 + H_6\,O_3 = K_3\,O_3 + Az_2\,H_6.$$

Die erste Formel repräsentirt die Wirkung des Feuers auf das Kaliumamidür; die zweite dagegen die des Wassers auf die Stickstoffverbindung, die dadurch erzeugt wird. Die erste dieser Formeln zeigt, wie schwer die Bereitung des Kalium-Amidürs ist, ohne dass zugleich etwas von der Stickstoffverbindung sich dabei erzeugt, und sie erklärt zugleich den schon oben angeführten Unterschied, der zwischen den Formeln und den Versuchen von Gay-Lussac und Thénard sich darstellt.

Es wäre möglich, dass die bis jetzt noch unter dem Namen Chlor- und Jodstickstoff aufgeführten Körper nur Verbindungen von Chlor oder Jod mit Amid wären.

Das Kohlenoxyd kann auch als ein Radical betrachtet werden, welche Ansicht ich früher schon aufgestellt habe. Unter dieser Voraussetzung würde die Chlorkohlensäure (§. 513) ein wirkliches Chlorid des Kohlenoxydes sein, und die Kohlensäure und Sauerkleesäure würden dann Oxyde desselben sein. Die Formeln der Sauerkleesäure und Kohlensäure könnten dann folgendermaassen ausgedrückt werden:

Kohlenoxyd $= C_2O$
Sauerkleesäure $= 2C_2O + O$
Kohlensäure $= C_2O + O$.

Die des Chlorkohlenoxydes würde sein $C_2O + Ch_2$.

Betrachtet man nun das Oxamid und den Harnstoff, so begreift man ihre Natur jetzt leichter, denn der letztere wird dem Chlorkohlenoxyd und das Oxamid der Verbindung $C_4O_2 + Ch_2$ ähnlich. Es würde in der That auch die Reaction dieser verschiedenen Verbindungen auf das Wasser gleiche Resultate geben.

$$(C_2O + Ch_2 \quad) + H_2O = Ch_2H_2 + (C_2O + O)$$
$$(C_4O_2 + Ch_2 \quad) + H_2O = Ch_4H_2 + (C_4O_2 + O)$$
$$(C_2O + Az_2H_4) + H_2O = Az_2H_6 + (C_2O + O)$$
$$(C_4O_2 + Az_2H_4) + H_2O = Az_2H_6 + (C_4O_2 + O).$$

Finden wir endlich in dem Oxamid und Harnstoff dieselben igenschaften, welche auch den Chloriden zukommen, nämlich e Fähigkeit, sich mit neutralen Verbindungen derselben Ord- ıng zu vereinigen? Um sich zu überzeugen, dass es sich irklich so verhält, braucht man nur auf folgende Formeln nzublicken:

Oxamethan $(C_4O_2,\ Az_2H_4) + (C_4O_3,\ H_8C_8,\ H_2O)$
Oxamid Oxaläther

Urethan $(C_2\ O,\ Az_2H_4) + (C_2C_2,\ H_8C_8,\ H_2O)$.
Harnstoff Karbonäther.

Es ist klar, dass die in solchen Formeln ausgedrückten erbindungen denjenigen entsprechen, welche das Kochsalz mit m Traubenzucker und Harnzucker eingeht.

Ohne also behaupten zu wollen, dass diese verschiedenen eispiele hierdurch der Wahrheit vollkommen getreu erklärt ien, darf man doch wenigstens behaupten, dass, wenn man nen elektronegativen Körper $Az_2\ H_4$ in den Amiden annimmt, an viele Thatsachen erklären kann, ohne aus der gewöhnli- ıen Sphäre chemischer Begriffe herauszutreten; auch lässt sich ınn durch einfache Schlüsse die Existenz einer grossen Menge ıuer Verbindungen voraussehen.

Theorie der Aether. Diese Theorie umfasst so zahlreiche ıd interessante Thatsachen, dass wir uns veranlasst sehen, er eine gedrängte Darstellung derselben zu geben.

1) Die Mischung des Alkohols kann in Folge seiner Ana- se und der Dichtigkeit des Dampfes durch ein Volum Was- rdampf und ein Volum Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) ısgedrückt werden.

2) Behandelt man ihn in der Wärme mit concentrirter chwefelsäure, so liefert er Schwefeläther, dessen Mischung s aus einem Volum Wasserdampf und zwei Volumen Koh- nwasserstoff bestehend, betrachtet werden kann.

3) Die Wasserstoffsäuren erzeugen, wenn sie auf Alko- ɔl reagiren, Aether, deren Mischung durch gleiche Volume

Kohlenwasserstoff und Säure ohne Wassergehalt ausgedrückt werden kann.

4) Die Wasserstoffsäuren geben mit Alkohol Aether, in denen durch die Analyse vier Volume Kohlenwasserstoff, ein Atom Säure und zwei Volume Wasserdampf gefunden werden.

5) Behandelt man diese letztern Aether durch Alkalien, so wird die darin befindliche Säure gesättigt, und die übrigen Elemente binden zwei Volume Wasser und geben wieder Alkohol.

6) Die Schwefelsäure erzeugt mit Alkohol gemischt unmittelbar eine saure Verbindung, in welcher man vermittelst der Analyse zwei Atome Säure auf vier Volumen Kohlenwasserstoff und vier Volumen Wasserdampf gefunden hat. Es ist diess die Schwefelweinsäure, deren Sättigungscapacität genau halb so gross als die der darin enthaltenen Schwefelsäure ist.

7) Destillirt man Schwefelsäure mit einer angemessenen Menge Alkohol, so erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus vier Volumen Kohlenwasserstoff, einem Atom Säure und einem Volum Wasser besteht.

Ausser diesen Hauptverbindungen oder Reactionen kennt man noch viele andere, welche der daraus abgeleiteten Theorie keineswegs widersprechen, und folglich keiner besondern Erwähnung verdienen.

Diese Theorie gründet sich auf die Annahme, dass das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, die Rolle einer Basis in diesen Verbindungen spielt. Man erklärt dann die oben erwähnten Thatsachen sehr einfach, so dass man dieselben, wie es scheint, nicht besser ordnen kann, denn seit mehreren Jahren schon hat man es vergeblich auf andere Weise versucht. Wir lassen hier die ganze Reihe der Verbindungen folgen, auf welche diese Theorie anwendbar ist.

C_8H_8 — Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas)
C_8H_8, Ch_4 — Chlorkohlenwasserstoff (Chloräther)
C_8H_8, H_2O — Schwefeläther
C_8H_8, H_4O_2 — Alkohol
C_8H_8, H_2Ch_2 — Hydrochloräther
C_8H_8, H_2I_2 — Hydriodäther
$C_8H_8, C_4O_3H_2O$ — Sauerkleeäther
C_8H_8, Az_2O_3, H_2O — Salpeteräther

C_8H_8, $C_8H_5O_3$, H_2O — Essigäther
C_8H_8, $C_{28}H_{10}O_3H_2O$ — Benzoeäther
C_8H_8, $2SO_3$, H_4O_2 — Schwefelweinsäure
BaO, $SO_3 + C_8H_8$, $SO_3H_4O_2$ — schwefelweinsaurer Baryt
C_8H_8, SO_3, $HO\frac{1}{2}$ — neutraler schwefels. Kohlenwasserstoff
C_8H_8, $2SO_3 + H_2O$ — Aethionsäure
BaO, $SO_3 + C_8H_8$, SO_3, H_2O — äthionsaurer Baryt
C_8H_8, $2SO^3$, H_2O — Isäthionsäure
BaO, $SO_3 + C_8H_8$, SO_3, H_2O — isäthionsaurer Baryt
C_8H_8, $PO_5 + H_2O$ — Phosphorweinsäure
$2BaO + C_8H^8 + PO_5$, H^2O — zwei Drittel phosphorsaurer Baryt.

Ausser der bereits erwähnten Theorie haben die Urheber derselben noch eine zweite aufgestellt, welche darin besteht, den Schwefeläther selbst als eine Basis anzusehen und zwar als ein noch nicht im isolirten Zustande dargestelltes Oxyd von Kohlenwasserstoff. Nach dieser Hypothese verwandeln sich die oben aufgeführten Formeln folgendermaassen:

C_8H_8, Ch_4 — Chlorkohlenwasserstoff
C_8H_8 — Kohlenwasserstoff
C_8H_{10} — unbekanntes Radical
$C_8H_{10}O$ — Schwefeläther
$C_8H_{10}O + H_2O$ — Alkohol
$C_8H_{10} + Ch_2$ — Hydrochloräther
$C_8H_{10} + I_2$ — Hydriodäther
C_8H_{10}, $O + C_4O_3$ — Sauerkleeäther
C_8H_{10}, $O + Az_2O_3$ — Salpeteräther
C_8H_{10}, $O + C_8H_6O_3$ — Essigäther
C_8H_{10}, $O + C_{28}H_{10}O_3$ — Benzoeäther
$C_8H_8SO_3 + C_8H_{10}O$, SO_3 — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff
C_8H_{10}, $O + 2SO_3 + H_2O$ — Schwefelweinsäure
BaO $SO_3 + C_8H_{10}O$, $SO_3 + H_2O$ — schwefelweins. Baryt
C_8H_{10}, $SO_3 + C_8H_{10}O$, SO_3 — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff
$C_8H_{10}O$, $2SO_3$ — Aethionsäure und Isäthionsäure
BaO $SO_3 + C_8H_{10}O$, SO_3 — äthionsaurer und isäthionsaurer Baryt.

Um also die nämlichen Verbindungen durch stöchiometri-

sche Formeln auszudrücken, muss man bald $C_8 H_8$ bald $C_8 H_{10}$ zu Hülfe nehmen, wodurch diese Betrachtungsweise etwas verwickelt wird, ohne dass man hierdurch mehr Sicherheit für die Richtigkeit dieser Ansicht erhielte.

Berzelius, der kürzlich diese Hypothese wieder zur Sprache gebracht, geht noch weiter. Er betrachtet den Alkohol nicht nur als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs oder Aethers, sondern als ein Oxyd eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs. Es bekommt der Alkohol dann die Formel C_4H_6O. Betrachtet man aber die Sache so, dann würde die Schwefelweinsäure $C_4H_6O + SO_3$ eine neutrale Verbindung sein, und die schwefelweinsauren Salze $BaO, SO_3 + C_8 H_{12} O_2, SO_3$ würden sesquibasische *) Salze sein; allein die Richtigkeit dieser Annahme ist sehr zu bezweifeln, wenn man nämlich bedenkt, dass der erste dieser Körper eine sehr kräftige Säure ist, und dass die Salze, welche sie bildet, vollkommen neutral sind. Nachdem diese Modification auf die zweite Theorie ausgedehnt worden, so kann man wenigstens immer noch zwischen ihr und der ersten wählen, weil sie streng genommen, diese beiden bekannten Thatsachen erklären.

Wenn man beweist, dass diese beiden Theorien im Grunde nur Modificationen einer und derselben Grundansicht sind, so wird dadurch die Frage sehr vereinfacht.

Folgende Vergleichung scheint mir diess ausser Zweifel zu stellen.

Ammoniak, $Az_2H_6 = Az_2H_6$

Salzsaures Ammoniak, $Az_2H_6, Ch_2H_2 = Az_2H_8, Ch_2$

Jodwasserstoffs. Ammoniak, $Az_2H_6, I_2H_2 = Az_2H_8, I_2$

Salpeters. Ammoniak, $Az_2H_6, Az_2O_5H_2O = Az_2H_8, O + Az_2O_5$

Schwefels. Ammoniak, $Az_2H_6, SO_3, H_2O = Az_2H_8, O + SO_3$.

Aus dieser Annahme lässt sich wieder folgern:

Wenn das Ammoniak eine Basis ist, welche mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Salze, und mit den Wasserstoffsäuren wasserhaltige Salze bildet, so verhält sich der Kohlenwasserstoff auf gleiche Weise.

Wenn dagegen der Kohlenwasserstoff nur im Zustande des

*) Sesquibasische Salze sind solche, in welchen die Menge der Basis zu der Basismenge in den Neutralsalzen sich wie $1\frac{1}{2}:1$ verhält.

ethers sich wie eine Basis verhält, so wird auch das Am-
oniak seinerseits nur im oxydirten Zustande als Basis auftreten
önnen. Da es nun äusserst schwierig und selbst nutzlos sein
ürde, die Ammoniakverbindungen auf eine von der bisherigen
 ganz verschiedene Weise zu betrachten, so glaubten die
rheber der Aethertheorie keine Aenderung vornehmen zu dür-
n, und suchten die Verbindungen des Kohlenwasserstoffs da-
it in Einklang zu bringen. Damals konnte man jedoch noch
wischen beiden Theorien wählen; gegenwärtig aber ist diese
rage schon ihrer Entscheidung näher gerückt.

Wir verweisen in dieser Beziehung auf die schon im Jahr
828 von Dumas und Boullay hierüber aufgestellten Ansich-
n. Es lassen sich nämlich dieselben folgendermaassen ver-
ehmen:

„Das unmittelbare Resultat unserer Untersuchungenbe steht
arin, dass man den Aether als eine Basis und den Alkohol
s ein Hydrat des Aethers betrachtet. Die Mischung dieser
eiden Körper würde dann sein:

1 Vol. Aetherdampf { 2 Vol. ölbildendes Gas
1 Vol. Wasserdampf

1 Vol. Alkoholdampf { $\frac{1}{2}$ Vol. Aetherdampf
$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserdampf.

Und der Salpeter-, Benzoe- und Essigäther, die wir ana-
ysirt haben, würde dann zusammengesetzt sein aus:

$\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelätherdampf
$\frac{1}{2}$ Vol. Säuredampf.

Der Sauerkleeäther macht eine Ausnahme und enthält:

1 Vol. Schwefelätherdampf
1 Vol. Säure.

Beide aber sind, verglichen mit dem Alkohol, nur darin
on einander verschieden, dass das Volum Säuredampf ein glei-
hes Volum Wasserdampf ersetzt.

Man kann übrigens die Mischung dieser Körper noch all-
emeiner betrachten. Man braucht nur das Kohlenwasserstoff-
as selbst als einen basischen Körper anzusehen, wodurch man
ann in den Stand gesetzt wird, die verschiedenartigsten Ver-
ndungen dieser Ordnung mit einem einzigen Blicke zu über-
hauen; wir legen auf diese Betrachtungsweise einigen Werth,

und ihre Einfachheit veranlasst uns, sie der bereits erwähnten vorzuziehen.

Es handelt sich nun darum, zu wissen ob das ölbildende Gas wirklich den basischen Charakter besitzt, den wir ihm beilegen. Die folgenden Versuche scheinen uns keinen Zweifel mehr über diesen Punct übrig zu lassen.

Das Salz, welches wir erhielten, indem wir den Sauerkleeäther mit Ammoniak behandelten, enthält zwei Volume Ammoniak und zwei Volume ölbildendes Gas, welche die zwei Volume Ammoniakgas ersetzen, die zur Bildung des neutralen sauerkleesauren Ammoniaks erforderlich wären. Das ölbildende Gas hat demnach genau dieselbe Sättigungscapacität wie das Ammoniak. *)

Im Hydrochlor- und Hydriodäther ist ein Volum Säuregas durch ein Volum ölbildendes Gas gesättigt, gerade so wie in dem neutralen salzsauren und hydriodsauren Ammoniak die Säure und die Basis je zu gleichen Volumen mit einander verbunden sind. Auch die Sättigungscapacität ist hier noch dieselbe.

Ein Atom salpetrige Säure, Essigsäure, Benzoesäure und Sauerkleesäure sättigt vier Volume Ammoniak; nun aber sättigt in den durch diese Säure erzeugten Aetherarten ein Atom derselben auch gerade vier Volume ölbildendes Gas. Die Sättigungscapacität findet sich auch in diesem Umstande wieder.

Endlich wird in den schwefelweinsauren Salzen ein Atom Schwefelsäure genau durch vier Volume ölbildendes Gas gesättigt, wie diess durch vier Volume Ammoniak der Fall sein würde. Auch hier zeigt sich die Sättigungscapacität genau auf dieselbe Weise.

Vergleicht man das ölbildende Gas noch weiter mit Ammoniak, so findet man, dass die letztere Basis, indem sie sich mit den Wasserstoffsäuren verbindet, stets wasserfreie Salze bildet, während sie mit den Sauerstoffsäuren stets nur Salze mit Krystallwasser liefert, welches letztere sehr schwierig aus ihnen abgeschieden werden kann, indem sie dabei sehr leicht eine Zersetzung erleiden.

*) Dieser Körper ist zwar auf die hier angegebene Weise zusammengesetzt, allein man thut besser, ihm eine andere Formel zu geben. Er ist das bereits oben angeführte Oxamethan.

Dieselben Eigenschaften werden wir wieder bei den Ver-
ndungen des ölbildenden Gases mit den Säuren finden. Die
'asserstoffsäuren bilden alle wasserfreie Aether, nämlich Ver-
ndungen von reiner Säure mit ölbildendem Gase. Bis jetzt
nnt man blos den hierher gehörigen Hydrochlor- und Hy-
iodäther.

Die Sauerstoffsäuren bilden im Gegentheil wasserhaltige
ether, oder Verbindungen von ölbildendem Gas, Säure und
'asser.

Nach dieser letztern Ansicht müssen aber dann freilich Ver-
ndungen zusammengestellt werden, welche einander dem An-
heine nach sehr unähnlich sind; und leider hat man bis jetzt
ch sehr wenige Hülfsmittel, den Werth jener Theorie durch
recte Versuche zu bestimmen. Da das ölbildende Gas im
'asser nicht auflöslich ist, so kann es weder auf geröthetes
ackmuspapier noch auf Veilchensyrup reagiren, welche beiden
an gewöhnlich als Reagentien auf Alkalien anwendet. Man
nn noch den Einwurf machen, dass die als Salze betrachte-
n Aether nach den Gesetzen der doppelten Wahlverwandt-
haft auf andere Salze wirken sollten, was jedoch nicht der
ll ist; allein man kennt diese Erscheinung noch viel zu we-
g, als dass dieses als ein gegründeter Einwurf gegen diese
heorie betrachtet werden könnte; wenn hier kein bestimmter
rfolg sichtbar wird, so liesse sich diess auch aus der Erzeu-
ng leicht auflöslicher Verbindungen erklären, wie bei den
hwefelweinsauren Salzen es der Fall ist.

Wir hoffen jedoch, dass unsere Ansicht allgemein angenom-
en werden wird, denn als das sicherste Kennzeichen der ba-
schen Natur des ölbildenden Gases bietet sich ja hier dessen
ihigkeit dar, die sauren Eigenschaften in den erwähnten Ver-
ndungen gänzlich zu zerstören; und in der That es giebt we-
ge Salze, welche neutraler sind als die Aether. Uebrigens
etet ihr liquider oder gasförmiger Zustand keine Schwierig-
it mehr dar, denn es giebt ja auch liquide Ammoniaksalze
d das hydrocyansaure Ammoniak ist fast gasförmig."

Als wir diese Theorie aufstellten, hofften wir, dass sie
hnell angenommen und den Chemikern bei Erörterung ähnli-
ier Thatsachen sichere Anhaltspuncte gewähren würde. Diese
rwartung ist zum Theil in Erfüllung gegangen; man hat sie

benutzt ohne sie selbst anzunehmen, und hat zahlreiche Einwürfe gegen dieselbe aufgebracht, von welcher jeder entscheidend sein sollte, ohne dass jedoch nur ein einziger wirklich gegründet war, was man auch jetzt anerkennt.

Nachdem alle Einwürfe vorgebracht worden, erkannte man auch, dass die dem Alkohol und Aether betreffenden Thatsachen, zur Begründung einer Theorie vollkommen genügen, aber man zog jene, welche wir als die minder wahrscheinliche bezeichneten, derjenigen vor, die wir angenommen hatten. Wir lassen hier noch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand folgen.

Streng genommen ist es sehr begreiflich, dass man sich den Hydrochloräther nicht blos als eine Verbindung von Hydrochlorsäure und ölbildendem Gase vorstellen kann, sondern auch als eine Verbindung von Chlor mit einem noch unbekannten Kohlenwasserstoff, welche Vorstellungsweise in den zwei folgenden Formeln

$$C_8 H_8 + Ch_2 H_2$$
$$C_8 H_{10} + Ch_2$$

ausgedrückt ist.

Allein man findet bei dieser Annahme kein Mittel, die Schwierigkeiten zu beseitigen, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften und der Bildung dieser Verbindungen darbieten, und eben so wenig verdient diese Annahme andern vorgezogen zu werden.

Nun wissen wir aber jetzt, dass das Terpenthinöl sich zu gleichen Volumen mit Salzsäure verbindet; man muss deshalb hier dasselbe annehmen, und erhält dann folgende Formeln:

$$C_{40} H_{32} + Ch_2 H_2$$
$$C_{40} H_{34} + Ch_2,$$

nämlich statt einer salzsauren Verbindung mit dem sehr bekannten und einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoff $C_{10} H_8$ muss man ein Chlorid einer ganz unbekannten und sonderbaren Verbindung, nämlich von $C_{40} H_{34}$ annehmen. Auch das Citronenöl verbindet sich mit der Salzsäure und liefert einen Körper, welcher sich auf gleiche Weise verhalten würde, so dass man erhielte:

$$C_{20} H_{16} + Ch_2 H_2$$
$$C_{20} H_{18} + Ch_2.$$

Statt der bekannten Verbindung $C_5 H_4$, welche das Citronenöl ist, hätte man also die unbekannte Verbindung $C_{20} H_{18}$.

Das Naphtalin, von dem vier Volume, die durch $C_{40} H_{16}$ usgedrückt werden, neutrale Verbindungen bilden, gleich wie ier Volume ölbildendes Gas, wie vier Volume Terpenthinöl nd endlich wie vier Volume Ammoniak oder Phosphorwasserstoff, müsste sodann eine gleiche Modification erleiden.

Um consequent zu bleiben, müssten die Chemiker sechs nbekannte Verbindungen annehmen, welche sich überall bilen, aber niemals isolirt darzustellen wären, während andererseits doch das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff, Kohlenwaserstoff, das Terpenthinöl, Citronenöl und das Naphtalin nach eiem gleichen Gesetze sich verbinden zu können scheinen.

Diese an sich schon ziemlich unwahrscheinliche Hypothese ürde endlich zu nichts führen, weil sie von den bei dieser rage sich darbietenden Schwierigkeiten keine einzige beseitigt, ondern im Gegentheil zu der noch sehr schwach begründeten nnahme von der Existenz verschiedener Körper zwingt, die ine complicirte Formel haben müssten, und noch nie isolirt argestellt werden konnten. Betrachtet man aber diese Sache infacher, und auf eine dem jetzigen Standpuncte der Chemie ntsprechende Weise, so wird die Frage ziemlich befriedigend elöst.

Ehe wir jedoch diesen Gegenstand verlassen, wollen wir urz die Resultate der jüngsten Beobachtungen mittheilen, welhe neue Gruppen von Verbindungen, sowohl mit der Aetherheorie, als auch mit der Theorie der Amide in nähere Beziehung bringt.

Mitscherlich hat z. B. gefunden, dass der Doppelkohenwasserstoff oder das Benzin sich mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet, so dass eine saure Verbindung entsteht, welhe ihrer Natur nach zu den Amiden gehört, und aus der folenden Reaction hervorgeht:

$$C_{24} H_{12} + S_2 O_6 = H_2 O + S_2 O_5 C_{24} H_{10}.$$

Diese letztere Verbindung spielt die Rolle einer Säure gerade wie die Schwefelweinsäure. Ihre Erzeugung erinnert an ie des Oxamides und ähnlicher Verbindungen.

Durch Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure hat

Laurent eine erste Verbindung $C_{40}H_{14}Az_2O_4$ erhalten, welche sich offenbar in Folge der nachstehenden Formel bildet:

$$C_{40}H_{16}+Az_2O_5=C_{40}H_{14}Az_2O_4+H_2O.$$

Diese Verbindung, welche neutral ist, kann wieder unter Mitwirkung wasserhaltiger Alkalien Salpetersäure und Naphthalin erzeugen. Wird sie aufs Neue mit Salpetersäure behandelt, so liefert sie ein äusserst sonderbares Product, welches $C_{40}H_{12}Az_4O_8$ enthält und das offenbar aus folgender Reaction hervorgeht:

$$C_{40}H_{16}+Az_2O_{10}=H_4O_2+C_{40}H_{16}Az_2O_8.$$

Mit wasserhaltigen Alkalien behandelt, giebt diese neue Substanz ebenfalls wieder Naphthalin und Salpetersäure. Es geht hieraus, so wie aus einigen ähnlichen Beobachtungen klar hervor, dass der wirksame Stoff, welcher bei der Bildung des Oxamides thätig ist, auch bei vielen andern Verbindungen wieder auftritt, und zwar so, dass er sich besonders aus Säuren und irgend andern wasserstoffhaltigen Verbindungen erzeugt. Die bereits bekannten Thatsachen lehren überhaupt, dass Verbindungen dieser Art vorzüglich nur dann sich bilden, wenn die zwei mit einander in Berührung kommenden Körper entweder alle beide oder wenigstens nur einer von ihnen wasserfrei sind. Welche Ursache auch immer eine blos einfache Verbindung zwischen beiden Körpern verhindern mag, so ist doch gewiss, dass die Verbrennung zwischen gewissen Elementen derselben beginnt, ohne dass die übrigen Atome dieser Körper in ihrer Ordnung hierdurch gestört würden, so dass, wenn die anfangs entfernten Atome wieder ersetzt werden, die ersten Verbindungen wieder entstehen.

Später erst wird man vielleicht finden, dass man zu diesen Verbindungen einige Körper stellen muss, welche durch die Wirkung der Wärme erzeugt werden, und von denen weiter unten die Rede sein wird.

Wir weisen zuletzt nur allein auf folgende Thatsache hin: diejenigen Verbindungen, welche reich an positiven Atomen, wie z. B. an Wasserstoff sind, und diejenigen, welche viel negative Atome wie Sauerstoff, Chlor u. s. w. enthalten, können bei ihrer Reaction, unter gewissen Umständen, besonders im reinen Zustande und bei hoher Temperatur, von ihren Elementen durch eine eigentliche Verbrennung gerade so viel verlie-

ren, als zur Wasserbildung oder Erzeugung von Salzsäure erforderlich ist. Da die Wiederersetzung des Wassers, der Salzsäure oder überhaupt des also gebildeten Productes die primitiven Substanzen wiedererzeugt, so sind die Verbindungen dieser Art in gewissen Fällen minder leicht erkennbar, als man anfangs glaubt.

Theorie der Substitutionen. Als ich die Wirkung des Chlors auf verschiedene Körper genau untersuchte, wurde ich veranlasst folgende Regeln aufzustellen:

1) Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. s. w. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Wasserstoffatom, welches er abgiebt, ein Atom Chlor, Brom und Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieser seinen Wasserstoff, ohne dass derselbe durch einen andern Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm aber jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

Seitdem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlasst sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden, und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange ständen. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1) Es ist bekannt, dass die Sauerkleesäure unter Einfluss der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C_4\,O_3\,H_2\,O$, welche der Oxalsäure angehört, ersieht man, dass die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Oxalsäure entzogen werden, ohne dass sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann $C_4\,O_4$ oder Kohlensäure. Wenn der Oxalsäure die von **Dulong** angenommene Formel $C_4\,O_4\,H_2$ zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar sein, und es müsste sich dann die Verbindung $C_4\,O_5$ bilden.

2) Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxydes in Kohlensäure und die Formel $C_4\,H_2\,O_3$ zeigt, dass, indem sie H_2 verliert, dafür O aufnehmen muss, *wodurch* auch $C_4\,O_4$ oder Kohlensäure bleibt.

3) Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einflusse der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, dass der Alkohol $C_8 H_8, H_4 O_2$ enthält, so muss der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H_4 entzieht, so werden sie durch O_2 ersetzt. Es entsteht dann $C_8 H_8 O_4$, oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C_8 H_6 O_3 + H_2 O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, dass das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C_8 H_6 O_3 H_6 O_3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.

4) Wird der Alkohol mit Manganüberoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung $C_8 H_8, H_4 O_2$ durch diese kräftige Oxydation H_8 gänzlich, so sind O_4 erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C_8 H_4 O_6$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.

5) Das Oel der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff) $C_8 H_8 Ch_4$ zersetzt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Ch_8 auf und bildet den Chlorkohlenstoff $C_8 Ch_4$, welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

6) Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor ihren Wasserstoff gänzlich, und die Formel CyH verwandelt sich in CyCh, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Chlorcyans und ähnlicher Körper Statt findet.

7) Das ätherische Bittermandelöl $C_{28} H_{10} O + H_2$ verliert H_2, wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoesäure $C_{28} H_{10} O_3$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zusammengebracht, so muss es $C_{28} H_{10} O_2, Ch_2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8) Das ätherische Oel des Zimmts $C_{36} H_{18} O_2$ verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure) $C_{36} H_{16} O_3$. Er verliert also H_2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C_{36} H_8 Ch_8 O_2$ enthält, und daher gegen die abgegebenen H_8 wie-

der Ch_3 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.

9) Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäss so zusammengesetzt ist, dass man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch $C_4 O_4$, $H_8 C_8$, $H_2 O$ ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, dass die Salpetersäure ihn in Sauerkleesäure verwandelt, wobei dann H_8 durch O_4 ersetzt werden, und H_2 ganz verschwinden, wodurch Sauerkleesäure entstehen muss. Man hat dann $C_{12} O_9$ oder 3 Atome Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, dass er aus $C_{26} H_{21} O_{10}$ zusammengesetzt sei. Eben so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.

10) Wenn dem Alkohol die Formel $C_8 H_8$, $H_4 O_2$ zukommt, so kann ihm durch Chlor H_4 entziehen, ohne dass diese ersetzt würden, so dass derselbe in Essigäther $C_8 H_8 O_2$ verwandelt wird, was auch wirklich Statt findet. Jedes freigewordene Wasseratom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral $C_8 H_2 O_2 Ch_6$ erzeugt, wodurch demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden lässt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zur Aufstellung derselben geführt.

11) Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction Statt findet:

$$C_8 H_6 O_3 + RO = C_6 H_6 O + RO, C_2 O_2.$$

Die Essisäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H_2 und nimmt Ch_2 auf, indem er die Verbindung $C_6 H_4 O Ch_2$ bildet.

Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, dass der Alkohol die Formel $C_8 H_8$, $H_4 O_2$ hat, und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen sein

Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie blos als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Anhaltspunct genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienten, sehr schwierig gewesen sein.

Die Theorien haben also den Vortheil, dass sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann endlich dargethan wird, dass diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefasst worden, oder dass die Theorie selbst modificirt werden muss. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie diess in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.

Man könnte durch die vorausgeschickten Betrachtungen veranlasst werden, die Fettsubstanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt scheint mir diess doch nicht ganz rathsam zu sein. Wir haben oben die Formel des Stearins $C_{140} H_{134} O_5 + C_6 H_6 O_2$ gegeben; aber $C_6 H_6 O_2$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. $C_3 H_3 O$ sein würde. Es fragt sich nun, ob diese Verbindung als ein Oxyd oder als ein Hydrat betrachtet werden muss. Im letztern Falle würde seine Formel C_3H, H_2O sein; bis jetzt aber lässt sich durch keinen Versuch entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist. Die Analogie spricht jedoch für die letztere, wenn man nämlich berücksichtigt, dass das Cetin (Wallrathfett) aus wasserfreien Säuren besteht, welche mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sind, der isomerisch mit dem ölbildenden Gase zu sein scheint.

Geht man von diesem Gesichtspuncte aus, so zeigt sich, dass die Theorie der Fettsubstanzen noch einiger Versuche zu ihrer festern Begründung bedarf; diese sind nun nicht mehr schwierig, seitdem Chevreul jene Theorie auf so sorgfältig beobachtete Thatsachen gegründet hat. Wenn die Gesetze

der Substitutionen als richtig angenommen werden dürfte, so muss man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethal einwirken lassen, und die daraus hervorgehenden Producte genau untersuchen.

Der Leser darf nicht unbeachtet lassen, dass man bei allen oben angeführten Beispielen sich nicht durch die Resultate der Analyse allein leiten liess, sondern dass man stets auch die Hauptreactionen jeder Substanz dabei berücksichtigte. Es ist diess der einzige Weg, gewisse Regeln aufzufinden, nach welchen die Körper, der eigentlichen Analogie ihrer Reaction gemäss, gruppirt werden können.

Noch mangeln der organischen Chemie, welche so reich an einzelnen Thatsachen ist, diese allgemeinen Regeln gänzlich. Die meisten derselben, welche in den chemischen Lehrbüchern als solche aufgestellt wurden, sind blosse Täuschungen, deren Ursache man sich leicht erklären kann.

Wenn man sich wirklich von der Wirkung verschiedener chemischer Agentien Rechenschaft geben wollte, so hat man fast immer das Holz, den Zucker, die Stärke, den Gummi, und als stickstoffhaltige Stoffe das Eiweiss, den Faserstoff, das Fleisch, das Blut u. s. w. untersucht; nun aber können einige dieser Substanzen nicht als reine Stoffe gelten, und andere dagegen gehören alle ein und demselben Grundtypus an, so dass sich aus ihren Reactionen eigentlich nur ein allgemeines Verhalten abstrahiren lässt, welches nur allein auf diese Reihe ähnlich gebildeter Körper, nicht aber auf andere passt. Es verhält sich hier gerade so, als wenn man aus den eigenthümlichen Reactionen der Alkalimetalle Regeln für die gesammten Metalle ableiten wollte.

Diese, aus den Reactionen abgeleiteten Regeln müssen übrigens allen Theorien vorangehen; die Theorie wird erst nachher zur Erklärung der erstern aufgestellt. Sonach ist also der Weg, den man beim Studium der organischen Chemie einzuschlagen hat, genau bezeichnet: man muss nämlich viele Analysen machen, und die Reactionen sorgfältig bis in ihre Details studiren, und beide Classen von Thatsachen mit einander zu verbinden suchen. Schlägt man diesen Weg ein, so bieten sich viele einzelne Theorien dar, welche leicht mit ein-

ander zu verbinden sind, und zuletzt eine zusammenhängende Reihe von Lehrsätzen bilden.

Theorie der Benzoylverbindungen. Die Untersuchungen von Robiquet lehrten Thatsachen kennen, welche zwar für die Theorie der Verbindungen, von denen jetzt die Rede sein soll, von höchstem Interesse sein müssten, die aber noch keine zusammenhängende Lehre bildeten. Erst Liebig und Wöhler gründeten auf sehr genaue Analysen diese Theorie, welche nur noch weiter ausgedehnt zu werden braucht, um auch Verbindungen zu umfassen, deren eigentliche Natur uns bisher noch unbekannt war. Wir lassen hier die wichtigsten Thatsachen folgen:

1) Das ätherische Bittermandelöl ist, nachdem die Blausäure daraus abgeschieden worden, eine Verbindung, welche Sauerstoff absorbiren und sich gänzlich in Benzoesäure verwandeln kann.

2) Wirken hydratische Alkalien darauf ein, so liefert es Benzoesäure, indem sich Wasserstoff entbindet.

3) Lässt man Chlor darauf einwirken, so verwandelt es sich in einen chlorhaltigen Körper, welcher auf das Wasser reagirt, und dann Salzsäure und Benzoesäure erzeugt.

4) In dieser Verbindung kann das Chlor durch Jod, Schwefel, Cyan u. s. w. ersetzt werden, und die daraus hervorgehenden Verbindungen reagiren ganz ähnlich auf das Wasser.

5) Das Ammoniak erzeugt, indem es auf die Chlorverbindung einwirkt, salzsaures Ammoniak, und eine neue zur Familie der Amide gehörige Verbindung.

6) Der Alkohol liefert, wenn er mit dem nämlichen Körper zusammengebracht wird, Salzsäure und Benzoeäther.

Alle diese Thatsachen lassen sich aus der Theorie erklären, von der wir später sprechen werden; es giebt aber deren noch andere, wozu sie den Schlüssel noch nicht liefert, und von denen jetzt die Rede sein wird.

1) Das Bittermandelöl präexistirt nicht, sondern bildet sich erst unter Mitwirkung des Wassers.

2) Werden die Mandeln mit Alkohol behandelt, so geben sie das Amygdalin, ein eigenthümliches, stickstoffhaltiges Pro-

duct; dieses kann wieder Bittermandelöl oder Benzoesäure unter Einwirkung von Salpetersäure liefern.

3) Der Harn der grasfressenden Thiere enthält eine stickstoffhaltige Säure, die Hippursäure, welche durch verschiedene Einflüsse in Benzoesäure verwandelt wird.

Für jetzt müssen wir uns also auf die Prüfung der erklärlichen Thatsachen beschränken. Wir lassen hier die von Liebig und Wöhler aufgestellten Formeln folgen.

$C_{28} H_{10} O_2$ — unbekanntes Radical oder Benzoyl
$C_{28} H_{10} O_2 + H_2$ — Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl
$C_{28} H_{10} O_2 + Ch_2$ — Benzoylchlorid
$C_{28} H_{10} O_2 + Cy_2$ — Benzoylcyanid
$C_{28} H_{10} O_2 + S$ — Benzoylsulphurid
$C_{28} H_{10} O_2 + O$ — wasserfreie Benzoesäure
$C_{28} H_{10} O_2 + O + H_2O$ — sublimirte Benzoesäure
$C_8 H_8 + (C_{28} H_{10} O_2 + O) + H_2O$ — Benzoeäther
$C_{28} H_{10} O_2 + Az_2 H_4$ — Benzamid.

Beleuchtet man das, was diese Formeln auszudrücken streben, etwas näher, so scheint es, dass das Benzoyl mit dem Kohlenoxyd und das Benzoylchlorid mit dem Chlorkohlenoxyd verglichen werden könnte, so wie die Benzoesäure der Kohlensäure oder eigentlich der Oxalsäure entsprechen würde. Es führt diess dann zu der Annahme

$C_{28} H_{10}$ = Benzogen
$C_{28} H_{10} O_2$ = Benzogenoxyd, welches ein neues dem Kohlenoxyd ähnliches Radical bildet.

Es setzt diess die Existenz eines besondern Kohlenwasserstoffs voraus, wodurch jedoch die oben aufgestellten Formeln nicht modificirt werden.

Alle diese Thatsachen lassen sich aber auch wieder auf eine ganz andere Weise ausdrücken, wenn man die stöchiometrischen Formeln dieser verschiedenen Körper folgendermaassen aufstellt:

$C_{28} H_{10}$ würde das Radical der erwähnten Verbindungen sein.

Nimmt man nun an, dieses Radical könne wie der Stickstoff ein Alkali bilden, indem es sich mit sechs Volumen Wasserstoff verbindet, so hätte man für Benzoylwasserstoff $C_{28} H_{10}, H_6 + 2C_{28} H_{10} O_2$.

Das Chlorid, Sulphurid und Cyanid werden dann durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_{28}H_{10}Cb_6 + 2C_{28}H_{10}O_3$$
$$C_{28}H_{10}Cy_6 + 2C_{28}H_{10}O_3$$
$$C_{28}H_{10}S_3 + 2C_{28}H_{10}O_3.$$

Man erhielte dann benzoesaure Chloride, Sulphuride oder Cyanide, welche dem doppelt chromsauren Chlorkalium entspräche, welches Peligot entdeckt hat.

Die übrigen Formeln würden dann sehr einfach sein:

$C_{28}H_{10}O_3$ — wasserfreie Benzoesäure

$C_{28}H_{10}O_3, H_2O$ — wasserhaltige Säure

$C_{28}H_{10}O_8, C_8H_8, H_2O$ — Benzoeäther

$C_{28}H_{10}O_2, Az_2H_4$ — Benzamid.

Aus diesen bekannten Thatsachen lässt sich sonach durchaus nicht entscheiden, welches von den beiden hier folgenden Radicalen

$C_{28}H_{10}O_2$ Benzoyl

$C_{28}H_{10}$ — Benzogen

anzunehmen sein möchte. Ja man weiss nicht einmal, ob in den bisher betrachteten Verbindungen das Radical sich in der ersten oder in der zweiten der hier angegebenen Formeln befindet. Man darf sogar mit Sicherheit schliessen, dass auf die bereits untersuchten Benzoeverbindungen mindestens drei verschiedene Theorien angewendet werden können, und dass erst neue Beobachtungen gemacht werden müssen, bevor man sich über ihre Natur bestimmt wird aussprechen können. Uebrigens ist, in Folge der Untersuchungen von Liebig und Wöhler, dieser Theil der organischen Chemie am weitesten vorwärts geschritten.

Aus diesen Betrachtungen, wenn ich mich nicht täusche, geht hervor, dass sich nicht alle organischen Verbindungen auf gleiche Weise modeln lassen. Diejenigen, welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratische Kohlenwasserstoffe zu sehen glauben, verfallen in den nämlichen Irrthum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak oder Wasserstoff im Kalium zu suchen.

Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, dass es auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mineral-

chemie, Oxyde und Wasserstoffverbindungen giebt, die sich in gewissen Puncten einander gleichen, während sie in andern wieder sich von einander unterscheiden, und dass jede Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man zum Beispiel alle Thatsachen der organischen Chemie so erklären, dass man annähme, die organischen Substanzen wären alle nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie lehrt, so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände ohne Zweifel Statt, wenn man nach dem Beispiele von Berzelius annehmen wollte, dass in allen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negatives oxydirendes Element, niemals aber als Wasser vorhanden sei.

Eine Theorie, welche auf alle organischen Verbindungen allgemein anwendbar wäre, ist gegenwärtig kaum denkbar. So verhält es sich zum Beispiel mit dem jüngst vorgeschlagenen Gesetze:

„Dass zwei zusammengesetzte Körper sich nur dann vereinigen könnten, wenn sie einen gemeinschaftlichen Grundstoff oder wenigstens ein isomorphes Element enthalten."

Ueber den Werth einer solchen Theorie lässt sich nicht entscheiden, da der Urheber derselben sich nur allein darauf beschränkte, sie hinzustellen. Es leuchtet zwar ein, dass die am besten gekannten Salze dieser Bedingung entsprechen, und dass diejenigen Verbindungen, welche derselben minder genügen, im Allgemeinen weniger genau bekannt sind. Welchen Einfluss auf die Theorie der Wissenschaft kann aber eine Regel haben, zu deren Beweis mehr Zeit erforderlich ist, als die organische Chemie bedarf, um auf eine feste Grundlage gebracht zu werden? Und wie können wir zugeben, dass unsere Ansichten sich empyrischen Formeln dieser Art unterordnen sollen, während doch alles uns beweist, dass gerade das Studium der organischen Chemie allein es ist, welches uns zur Entdeckung der eigentlichen Grundgesetze, denen die Verbindungen unterworfen sind, führen kann.

Man braucht also für diese noch weniger genau gekannten Stoffe keine ausschliessliche Meinung anzunehmen, sondern es ist der Erforschung der Wahrheit gewiss günstiger, wenn man alle Meinungen wohlwollend beachtet, sie unpartheiisch mit kritischem Geiste vergleicht, und besonders jede allgemeine

Anwendung da vermeidet, wo eine theoretische Ansicht nur für einen speciellen Fall zu passen schien.

Hat der Leser meine Zweifel richtig aufgefasst, so wird er auch meine Hoffnung für die Zukunft theilen, und überzeugt sein, dass zur Vollendung der ungeheuren Arbeit, welche noch zu thun übrig bleibt, die vereinten und gewissenhaften Anstrengungen aller Chemiker erforderlich sind; noch mangeln uns Thatsachen, durch deren Entdeckung sich alle diejenigen, welche sich mit diesem Werke befassen wollen, grosses Verdienst erwerben können.

Theorie der pyrogenen Substanzen *). Unter diesem Namen und besonders unter Brenzsäuren, versteht man Substanzen, welche durch die Einwirkung des Feuers aus gewissen organischen Stoffen erzeugt werden. Die Bildung derselben ist gewissen Regeln unterworfen, die lange verkannt, aber jüngst sehr glücklich durch Pelouze festgestellt worden. Wir stellen hier die Hauptresultate seiner hierüber gelieferten Untersuchungen zusammen.

Erhitzt man einen reinen organischen Körper, so tritt ein Zeitpunct ein, in welchem er der zerstörenden Wirkung des Feuers nicht mehr wiederstehen kann. Nun vereinigen sich diejenigen seiner Theilchen, welche ihrer chemischen Natur nach einander am meisten entgegengesetzt sind, zu binären Verbindungen, und die noch übrigen Elemente bilden eine feuerbeständigere Verbindung, weil die Substanz zwei Stoffe verloren hat, deren Streben, sich inniger mit einander zu verbinden, unaufhörlich die ursprüngliche Verbindung zu zerstören drohte.

Pelouze hat sich überzeugt, dass bei dieser Umbildung ternärer Verbindungen im Allgemeinen immer Wasser oder Kohlensäure erzeugt werde. Diese Producte aber gehen aus der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hervor, welche auf Kosten des in der erhitzten Substanz vorhandenen Sauerstoffs Statt findet.

Sobald ein organischer Stoff den Hitzgrad erreicht hat, in welchem seine Zersetzung Statt finden kann, so tritt auch diese gegenseitige Reaction seiner Bestandtheile ohne Unterbrechung

*) Diesen Körpern könnte füglich die deutsche Benennung „[illegible]“ ertheilt werden.

ein. Ueberschreitet man nun diesen Punct und steigert die Hitze allmählig, so kann eine neue Verbrennung eintreten, in Folge deren auch ein neuer Brenzstoff entsteht.

Die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Brenzproducte können sehr auffallend von einander verschieden sein; denn die Gallussäure z. B. verwandelt sich in einer Temperatur von 215° in Kohlensäure und Brenzgallussäure gemäss folgender Reaction:

$$C_{14}H_6O_5 = C_2O_2 + C_{12}H_6O_3.$$

Wird aber die Temperatur schnell auf 250° erhöht, so erhält man Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure und Brenzgallussäure zugleich, ohne dass nur die geringste Spur von Brenzgallussäure sich zeigte. Die folgende Formel stellt diese letzten Resultate dar:

$$C_{14}H_6O_5 = C_2O_2 + H_2O + C_{12}H_4O_2.$$

Viele Beispiele unterstützen diese erstern Beobachtungen. So verwandelt sich auch die Aepfelsäure in Wasser und Malealsäure *) nach der Formel:

$$C_8H_4O_4 = H_2O + C_8H_2O_3.$$

Die Mekonsäure verwandelt sich in zwei neue Säuren, in die Metamekonsäure und die Pyromekonsäure bei bestimmten Temperaturen und nach folgenden Formeln:

$$C_{14}H_4O_7 = C_2H_2 + C_{12}H_2O_5 \text{ Metamekonsäure}$$
$$C_{14}H_4O_7 = C_4H_4 + C_{10}H_4O_3 \text{ Pyromekonsäure.}$$

Man kann also hier sagen, dass, wenn man ein Mittel fände, diesen Brenzstoffen das Wasser und die Kohlensäure wieder zu geben, welche sie verloren haben, so könnte man die ursprünglichen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, wieder herstellen.

Wo man Wasser und Kohlensäure so leicht aus einer organischen Substanz sich entbinden sieht, welche sich in einen andern vollkommen reinen Körper verwandelt, wird man zu glauben veranlasst, dass dieses Wasser oder diese Säure vorher schon existirten und nur durch die Hitze abgeschieden worden seien. Ich trete jedoch dieser Ansicht nicht bei und halte

*) Wir behalten diesen Namen, durch welchen zuerst in diesem Journal Bd. III. S. 28. der französische Ausdruck *acide maléique* übersetzt wurde, in Ermangelung eines besseren bei. A. u. E.

vielmehr im Gegentheil dafür, dass diese Körper aus der gegenseitigen Reaction zweier, in der Substanz präexistirender Verbindungen hervorgehen, welche auf einander gerade so wirken, wie die Oxalsäure und das Ammoniak bei der Erzeugung des Oxamides.

Wollte man z. B. zu Gunsten der Präexistenz der Kohlensäure behaupten, dass die Mekonsäure, indem sie ein Atom Kohlensäure verliert, auch genau die Hälfte ihrer Sättigungscapacität einbüsst, so findet man in derselben Reihe einen sichern Prüfstein von der Nichtigkeit dieses Argumentes. Indem nämlich die Mekonsäure zwei Atome Kohlensäure verliert, müsste dieselbe einen neutralen oder weniger sauren Körper geben, als der vorige war; nun aber liefert sie im Gegentheil eine doppelt so kräftige Säure.

Es würde demnach, glaube ich, ein eben so falscher Weg sein, wie derjenige, der uns zu der Ansicht führte, dass die bei diesen Reactionen freiwerdende Kohlensäure und Wasser schon präexistiren müssten in den Verbindungen, aus welchen sie sich entbinden. Diese Substanzen werden offenbar in den meisten Fällen erst gebildet.

Von äusserster Wichtigkeit aber wäre es, zu erforschen, nach welchen Regeln sich Wasser oder Kohlensäure bilden, warum ferner der Kohlenstoff vor dem Wasserstoff, der Wasserstoff vor dem Kohlenstoff verbrennt, oder warum endlich beide zugleich verbrennen.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass man durch wechselseitige Vergleichung zweckmässig gewählter Substanzen im Stande sein würde, den ursprünglichen Zustand des Kohlenstoffs oder Wasserstoffs zu bestimmen, welcher diese innerlichen Verbrennungen bewirkt; man würde durch diese Entdeckung der organischen Chemie einen äusserst wichtigen Dienst leisten.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich diese Erscheinungen jenen anreihe, welche sich bei der Bildung der Amide darbieten. Durch diese Zusammenstellung gebe ich sogar den Grad von Wichtigkeit zu erkennen, welche sie für mich zu haben scheinen, indem ich hierdurch andeute, dass ich die Existenz einer Reihe von Amiden anzunehmen geneigt bin, welche durch den Verlust einer aus Sauerstoff und Kohlenstoff bestehenden Verbindung gebildet werden.

II.

Wirkung des Jods auf die salzfähigen organischen Basen.

(L'Institut 4ème année No. 147.)

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie theilte Herr Pelletier eine Abhandlung mit, worin er die Wirkung des Jods auf das Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin und Morphin durchgeht.

Unbekannt ist bis jetzt noch, sagt derselbe, die Wirkung der Salzbilder, und vorzüglich des Jods, Broms und Chlors auf die salzfähigen organischen Basen, und man weiss nicht, ob diese Körper sich mit den Pflanzenalkalien ohne Veränderung derselben verbinden können, oder ob sie eine elementare, ihre Zusammensetzung verändernde Wirkung auf sie ausüben. Bilden unter Mitwirkung dieser Basen, Jod, Brom und Chlor, jodsaure Salze und Jodverbindungen, bromsaure Salze und Bromverbindungen, chlorsaure Salze und Chlorverbindungen? Giebt es Jod-, Brom- und Chlorverbindungen, oder wird die organische Base dabei zersetzt, und treten in diesem Falle Jod, Brom und Chlor an die Stelle des Wasserstoffs? Diess sind die Hauptpuncte über die ich Aufschluss geben wollte. Diese erste Abhandlung handelt blos von der Wirkung des Jods auf die organischen Basen, und die Resultate die der Verfasser erhielt, sind folgende:

1) Jod kann sich mit den meisten salzfähigen organischen Basen verbinden, und aus seiner Vereinigung mit diesen Körpern entstehen bestimmte chemische Verbindungen, in welchen das Jod und die Base in stöchiometrischen Verhältnissen zu einander stehen; so giebt das Strychnin eine gefärbte krystallisirbare Jodverbindung, bestehend aus 2 Atomen Jod und einem Atom Strychnin; das Brucin giebt zwei Jodverbindungen, wovon die eine aus zwei Atomen Jod und einem Atom Base, die andere aus vier Atomen Jod und einem Atom Base besteht; das Cinchonin und Chinin bilden beide eine Jodverbindung, in welcher 1 Atom Jod mit 1 Atom Base verbunden ist.

2) Die Jodsäure kann sich mit salzfähigen organischen Basen vereinigen, und damit neutrale oder saure Salze bilden, in welchen die Analyse deutlich nachweist, dass Säure und

Base in solchen Verhältnissen zu einander stehen, wie diess die Theorie angiebt, so dass sie den respectiven Jodverbindungen entsprechen.

3) Jodwasserstoffsäure vereinigt sich mit allen salzfähigen organischen Basen, und bildet damit Salze, welche die Neigung haben, einen Ueberschuss von Base aufzunehmen; wie z. B. das jodwasserstoffsaure Strychnin und Brucin, welche der Analyse nach anderthalb basische Salze ohne Krystallisationswasser sind.

4) Jodsäure zersetzt die organischen jodwasserstoffsauren Salze, und es bildet sich bei dieser Zersetzung Jod, von der Jodsäure herrührend, während das jodwasserstoffsaure Salz in eine Jodverbindung umgewandelt wird.

5) Bei dem Morphin macht das Jod eine ziemlich auffallende Ausnahme von seiner gewöhnlichen Einwirkung; es wirkt nämlich elementar auf diese Substanz; ein Theil des Jods vereinigt sich mit dem, dem Morphin entrissenen Wasserstoff, und bildet damit Jodwasserstoffsäure, während der andere sich mit einer aus dem Morphin herrührenden Substanz verbindet, ohne dass man eine Spur dieses letzteren wieder auffinden kann, selbst wenn Jod in hinreichender Menge zugesetzt wird.

6) Lässt man endlich Jodsäure auf Morphin einwirken, so verliert die Jodsäure ihren Sauerstoff, welcher mit einem Theile der Elemente des Morphins zusammentritt, und es in eine rothe Substanz verwandelt, gerade wie es Salpetersäure thut, während das freigewordene Jod auf einen andern Theil des Morphins wie durch directe Berührung wirkt; allein die so entstandene Verbindung kann bei Zusatz einer neuen Menge Jod nicht bestehen, und wird völlig in Jod und jene rothe Substanz zersetzt.

III.

Neue bromhaltige Säure.

(L'Institut 4ème année No. 145.)

In einem Schreiben des Herrn **Eugène Peligot** an die Pariser Akademie der Wissenschaften, berichtet derselbe, dass er sich mit einigen organischen Untersuchungen angelegentlich beschäftigt habe, um die Einwirkung des Chlors, Broms und

Jods auf die, durch die organischen Säuren und gewisse Metalloxyde gebildeten Salze kennen zu lernen, und dass er dabei Resultate erhalten habe, die sowohl wegen ihrer Neuheit, als der Allgemeinheit, die sie darzubieten scheinen, interessant sind.

Das erste Salz, das er dem Versuche unterwarf, ist benzoësaures Silber, und er erhielt damit folgende Resultate: Wenn man auf das trockne benzoësaure Silber Brom einwirken lässt, so wird dieses Salz zersetzt und das Brom in grosser Menge absorbirt; es bildet sich Bromsilber und eine neue Säure, welche der Benzoësäure in einigen ihrer physischen Eigenschaften gleicht, sich jedoch durch ihre Zusammensetzung wesentlich davon unterscheidet. Denn diese Säure enthält ausser den Elementen der Benzoësäure noch allen Sauerstoff des Silberoxyds und ausserdem ein Atom Brom. Wasserfrei erhält man sie durch Behandlung des Products der Einwirkung mit reinem Schwefeläther, der sie leicht auflöst, und das gebildete Bromsilber zurücklässt.

Diese Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, schmilzt aber vor 100°. In kaltem Wasser ist sie in geringer Menge löslich, in siedendem dagegen in grösserer; hieraus wird sie jedoch beim Erkalten zum grössten Theil wieder abgeschieden; sie brennt an den Rändern mit grüner Flamme, zum Beweise, dass Brom darin gebunden ist, denn die Auflösung dieser Säure in Wasser giebt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Sie bildet mit den Oxyden krystallisirbare Salze, worin der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Base wie 4 zu 1 verhält.

Herr Peligot versuchte ferner eine analoge Säure mit Chlor darzustellen, allein der Versuch glückte nicht; die Einwirkung ist zu lebhaft, und das angewendete Salz wird unter Feuererscheinung vollständig zersetzt. Und damit der Versuch selbst mit dem Brom gelinge, darf man dieses nicht mit dem Silbersalze in flüssiger Form in Berührung bringen, denn sonst findet auch eine Entzündung Statt; vielmehr muss man die Bromdämpfe, welche, so wie sie sich bilden, auch gleich absorbirt werden, nur langsam hinzutreten lassen.

Was das Jod anlangt, so ist seine Wirkung von der des Broms verschieden, denn es bildet sich zu gleicher Zeit Brom-

silber und bromsaures Silber; ich habe jedoch die gebildete Säure noch nicht hinlänglich untersucht, um etwas näheres über ihre Natur angeben zu können.

Die Einwirkung des Broms auf das benzoësaure Silber ist übrigens keine eigenthümliche, durch die Beschaffenheit der Benzoësäure bedingte Einwirkung; ich habe dargethan, dass es selbst auf Salze solcher Säuren, welche nur sehr wenige Neigung zu einer höhern Oxydationsstufe zu haben scheinen, wie die Klee- und Essigsäure, einwirkt, und alles berechtiget zu der Annahme, dass man mit diesem Körper bald allgemeinere Versuche anstellen wird. Herr Peligot wird die Fortsetzung seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand bald liefern.

IV.

Ueber die Wirkung der Hausenblase beim Klären der Würze,

von

Samuel Roberts.

(Aus Records of general science by Robert D. Thomson No. XIV. Februar 1836. S. 105.)

Indem ich die Wirkung der Hausenblase bei Klärung der Würze erläutere, bieten sich zwei Gegenstände zur besondern Betrachtung dar.

Erstens die Natur und die Eigenschaften der Hausenblase; zweitens die Veränderung, die bei der Würze während des Processes der Gährung Statt findet.

Die beste Hausenblase erhält man von den Schwimmblasen der Fische von dem Geschlechte Accipenser, besonders vom Störe, der in der Donau und in den Flüssen Russlands gefunden wird. Man erhält sie auch aus den Schwimmblasen von Beluga und Huso Germanorum. *)

Hausenblase ist fast ganz Gallerte, da 98 Theile guter Hausenblase in 100 Theilen kochenden Wassers auflöslich sind.

*) Sehr reine Hausenblase erhält man auch von dem amerikanischen Fische Gadus merluccius. Die langen im Handel vorkommenden Sorten von Hausenblase sind von dem Gadus morrhua. S. Records S. 239.

Es müssen daher die Eigenschaften der Gallerte betrachtet werden, da sie der reinen Hausenblase analog ist.

Gallerte unterscheidet sich von allen thierischen Grundstoffen durch ihre schnelle Auflöslichkeit in kochendem Wasser, so wie auch in den meisten der verdünnten Säuren, die vortreffliche Auflösungsmittel für dieselben bilden.

Gallerte ist in Alkohol vollkommen unauflöslich, und fast eben so in kaltem Wasser. Sie wird aus ihren Auflösungen durch Aufgüsse von Gerbstoff niedergeschlagen.

Ein Aufguss oder eine Tinctur von Galläpfeln schlägt dieselbe aus ihren Auflösungen in fünftausend Mal so viel Wasser, als sie wiegt, nieder.

Das sind in der Kürze die Eigenschaften der Gallerte oder reinen Hausenblase.

Sehr verschiedene Sorten von Hausenblase werden zum Verkaufe ausgeboten, zu Preisen von drei bis sechzehn Schilling das Pfund; und der relative Werth jeder Sorte kann durch folgende Proben erkannt werden.

Erstens muss Hausenblase unverändert bleiben, wenn sie in Weingeist oder Alkohol von 50° bis 60° über die Probe getaucht wird, worin Gallerte (das chemische Princip der Hausenblase) unauflöslich ist. Der Alkohol oder Weingeist, in den die Hausenblase getaucht worden ist, muss dann mit wenigen Tropfen Galläpfeltinctur probirt werden. Bleibt der Alkohol klar und unverändert, so spricht diess für die Güte der Hausenblase. Veranlasst dagegen die Galläpfeltinctur einen Niederschlag aus dem Alkohol, so ist die Hausenblase nicht rein, da sie etwas mehr als reine Gallerte enthält.

Verschiedene Proben von Hausenblase, die in Alkohol oder Weingeist unverändert blieben, sollten auch nach folgenden Verfahrungsarten probirt werden, ehe über ihren relativen Werth eine Meinung abgegeben werden kann. Probire bestimmte Gewichte jeder Probe (zum Beispiel eine Achtel Unze) in drei Unzen Wasser (nach Maass) in besonderen Gefässen, bringe sie nach und nach zum Kochen, während jede Probe von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Seihe die verschiedenen Auflösungen, während sie heiss sind, durch Musselin und lasse sie in besondere Gefässe laufen. In Verhältniss zu der Menge der *unaufgelösten*, auf jedem Seihetuche zurückgelassenen Sub-

stanz, kann die Auflösbarkeit der verschiedenen Proben mit Gewissheit erkannt werden. Die, welche den wenigsten Rückstand lässt, bildet nach erfolgter Erkaltung den stärksten Leim, wovon die klärende Eigenschaft der Hausenblase abhängt. Der noch übrig bleibende Versuch, dem die verschiedenen Proben unterworfen werden müssen, ist der letzte und entscheidendste.

Gleiche Gewichte jeder Probe (zum Beispiel eine Viertel Unze) müssen in sehr kleine Stücken geschnitten, jede Viertel Unze in eine halbe Pinte hartes oder saures Bier gebracht und die, alle die verschiedenen Proben enthaltenden Gefässe in ein Zimmer gestellt werden, das von 65° bis 75° Fahrenheit Wärme enthält. Da lasse man sie drei Tage lang stehen und rühre jede Probe ein oder zwei Mal des Tages sehr gut um.

Nach Verlauf dieser Zeit wird sich ein bemerkbarer Unterschied in der Stärke jedes Leimes zeigen, vorausgesetzt, dass mit Hausenblase von verschiedener Qualität der Versuch gemacht worden ist, und wenn bei dem dicksten Leime eine kleine Menge von Galläpfeltinctur angewendet und mit derselben herumgerührt worden ist, so wird dadurch die Gallerte in Form eines dicken Leimes von der Probe der Hausenblase abgesondert werden. Die anderen Proben, die einen nicht so dicken Leim lieferten, geben beim Herumrühren mit der Galläpfeltinctur eine kleinere Menge Gallerte, in Form von dickem Leime.

Aus der Stärke des von jeder Probe der Hausenblase gelieferten Leimes, wenn sie in die oben erwähnte Menge saures Bier (dergleichen die Brauer bei Bereitung des Klärsels gebrauchen) getaucht, und einer nicht 75° Fahrenheit übersteigenden Temperatur unterworfen wird, kann man den relativen Werth dieser Probe erkennen, wie von der Stärke des Leimes, und folglich von der Menge der in einer Probe von Hausenblase enthaltenen Gallerte, ihr Werth hinsichtlich der Klärung der Würze abhängt. Die beste kurze Hausenblase ist immer in kochendem Wasser bis zu einem Rückstande von ungefähr $\frac{1}{50}$ auflöslich.

Bei der Bereitung von Bierklärsel wird Hausenblase von guter Qualität in einem Zimmer, das eine Temperatur von ungefähr 50° Fahrenheit hat, in saures Bier getaucht. Nach einiger Zeit wird die Hausenblase durch die Säure des harten

Bieres in einen Leim verwandelt, da es eine der Eigenschaften der Gallerte ist, in verdünnten Säuren auflösbar zu sein.

Ein Vortheil entspringt für den Brauer, wenn er immer sein Klärsel aus einem sauren Biere von gleichförmiger Stärke der Säure bereitet, wodurch er vor jedem aus der Stärke des angewendeten Klärsels entspringenden Misslingen geschützt ist, vorausgesetzt, dass er zuvor sich von der guten Qualität der Hausenblase überzeugt hat, die er der Wirkung des sauren Bieres aussetzt.

Es kann eine einfache Verfahrungsart angewendet werden, um die Säure der Würze zu probiren, von der der Brauer Klärsel machen will. Man mache eine Probeflüssigkeit aus einem Theile (nach Gewicht) doppelt kohlensauren Kalis, das in sechzehn Theilen (nach Maass) Wasser aufgelöst worden ist.

Man nehme zum Beispiel an, dass sechzehn Unzen (nach Maass) sauren Porters, womit der Versuch gemacht werden soll, in ein Gefäss gebracht werden, dass ungefähr doppelt so viel fasst.

Miss genau einen bestimmten Theil der Probeflüssigkeit, nämlich vier Unzen (nach Maass) ab. Setze kleine Quantitäten dieser Probeflüssigkeit zu dem sauren Porter (nach jedem Zusatze rühre man die Mischung um), bis das Aufbrausen nachlässt, oder bis die Mischung durch die Probeflüssigkeit so neutralisirt ist, dass sie die Farbe des Lackmuspapieres beim Eintauchen desselben nicht verändert. Die Mischung kann ferner vermittelst Curcumapapier probirt werden, das durch die Mischung eine höhere Farbe annehmen müsste, und dadurch beweist, dass das Alkali der Probeflüssigkeit etwas im Ueberschusse vorhanden ist. — Vermittelst der zur Erzeugung dieses Resultates erforderlichen Probeflüssigkeit kann man den höhern oder niedern Grad der Säure des zur Bereitung des Klärsels anzuwendenden Porters erkennen.

Sechzehn Unzen (nach Maass) saurer Porter, dergleichen in einer der grössten Brauereien in Irland zur Bereitung des Klärsels gebraucht wird, der bei einer Temperatur von 61° Fahrenheit 1° nach Twaddel's Hydrometer zeigt, erforderten vier Unzen (nach Maass) Probeflüssigkeit zur Neutralisation, was gleich 1 Theile kohlensauren Kalis zu 64 Theilen sauren Porters ist.

Diess scheint für Porter eine gute Durchschnittsstärke der Säure zu sein, wenn derselbe zur Bereitung des Klärsels erfordert wird. Wenn saurer Porter weniger Probeflüssigkeit als die obige Quantität verlangt, um ihn zu neutralisiren, so würde diess eine Schwäche der Säure anzeigen, die solchen Porter zu einem unvollkommnen Auflösungsmittel für Hausenblase machen würde.

Saurer Porter, wie der ist, mit welchem der obige Versuch angestellt wurde, wirkt bei 61° Fahrenheit auf Hausenblase, aber seine Wirkung wird durch eine auf 80° oder 90° Fahrenheit erhöhete Temperatur sehr erleichtert.

Während der Gährung der Würze wird der Zuckerstoff des Malzes nach und nach in Alkohol verwandelt, und zwar durch die Wirkung der Hefen und der atmosphärischen Luft. Endlich geht die Würze von der weinigen in die saure Gährung über.

Dieser letztere Zustand wird durch Ausschliessung der atmosphärischen Luft verhindert. Daher entspringt die Nothwendigkeit, die Würze fest zuzuspünden, wenn die weinige Gährung vollständig erfolgt ist, sonst wird die Würze sauer.

Am vortheilhaftesten wenden Brauer das Klärsel an, wenn nicht abgeklärter Porter auf Fässer gefüllt worden ist, und die weinige Gährung zum Theil oder ganz aufgehört hat. Die Art, wie Hausenblase auf nicht abgeklärten Porter wirkt, indem sie denselben klärt, wird durch zwei Eigenschaften der Gallerte (des chemischen Principes der Hausenblase) bestimmt; erstens durch ihre Auflösbarkeit in schwachen oder verdünnten Säuren, und zweitens durch ihre völlige Unauflösbarkeit in Alkohol und ihre geringe Auflösbarkeit in kaltem Wasser.

Wird das Klärsel oder Hausenblase, in Verbindung mit saurem Biere, bei der in einem Zustande von weiniger Gährung sich befindenden Würze angewendet, so fällt der Alkohol derselben die Gallerte der Hausenblase aus ihrer Auflösung in dem sauren Porter, und wenn sie auf diese Weise frei geworden ist, so nimmt sie die in der Flüssigkeit schwimmenden Unreinigkeiten mit.

Folgende Versuche werden die Theorie besser erläutern:

Mische eine kleine Menge Bierklärsel mit kaltem Wasser;

In kurzer Zeit wird der grösste Theil der Hausenblase abgesondert werden.

Filtrire die Mischung durch Papier, und werden einige Tropfen Galläpfeltinctur zu der filtrirten Flüssigkeit hinzugesetzt, so wird ein kleiner Theil Gallerte niedergeschlagen werden.

Diess beweist, dass die Säure des Klärsels eine kleine Menge Gallerte aufgelöst hielt. Diess wird ferner erwiesen, wenn man zu der wie oben filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit statt der Galläpfeltinctur setzt. Die Ammoniakflüssigkeit muss in hinreichender Menge behutsam hinzugesetzt werden, um die in dem Klärsel enthaltene Säure zu neutralisiren, wodurch die Gallerte, die zuvor von der Säure aufgelöst gehalten wurde, frei wird.

Aus diesem Versuche erhellt die Auflösbarkeit der Hausenblase in saurem Porter, und ihre fast gänzliche Unauflösbarkeit in kaltem Wasser.

Ferner, verdünne eine kleine Quantität des Klärsels durch kaltes Wasser, bis die Säure desselben so weit unterdrückt ist, dass dasselbe das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die Hausenblase des Klärsels sondert sich völlig von der Mischung ab; denn wenn einige Tropfen von Galläpfeltinctur zu der filtrirten Auflösung hinzugesetzt werden, so bleibt sie unverändert.

Setze warmes Wasser von etwa 180° Fahrenheit zu einem andern kleinen Theile des Klärsels hinzu, bis die Flüssigkeit so sehr verdünnt ist, dass sie, wie bei dem vorigen Versuche, das Lackmuspapier nicht mehr afficirt. Filtrire nach erfolgter Erkaltung die Flüssigkeit durch Papier. In dieser Auflösung wird man nach einem Zusatze von einigen Tropfen Galläpfeltinctur Gallerte entdecken. Diess beweist die Auflösbarkeit der Hausenblase in heissem Wasser.

Der nächste Versuch wird deutlicher den Einfluss des Alkohols bei Absonderung der Gallerte aus ihrer Auflösung in schwacher Säure zeigen, wodurch ihre Wirkung bei Klärung des Porters in einem Zustande geistiger Gährung erklärt wird.

Zu sechzig Theilen kalten Wassers setze einen Theil Alkohol hinzu, und in diese Mischung bringe eine kleine Quantität von Klärsel.

In einer kurzen Zeit wird Hausenblase aus der Mischung abgesondert, und die Flüssigkeit ist klar und glänzend.

Wenn jedoch die Flüssigkeit filtrirt wird, und es werden einige Tropfen Galläpfeltinctur zu der filtrirten Auflösung hinzugesetzt, so wird ein kleiner Theil Gallerte frei.

Diess wird durch die freie Säure des sauren Porters verursacht, aus dem das Klärsel bereitet wird, indem er diesen kleinen Theil Gallerte in aufgelöstem Zustande hält, wie er gleichfalls durch Hinzusetzen einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit statt der Galläpfeltinctur abgesondert werden kann.

Wiederhole den Versuch, nur statt des kalten nimm heisses Wasser von 180° Fahrenheit, setze ferner dieselbe Quantität Alkohol und Klärsel zu, wie bei dem vorigen Versuche.

Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hat, um sich zu setzen, so zeigt sich, dass nur eine theilweise Absonderung der Hausenblase Statt findet, und die Flüssigkeit wird nicht so klar sein, wie bei dem ersten Versuche. Der Grund davon ist, dass das heisse Wasser einen Theil der Hausenblase des Klärsels auflöst und ihn in Auflösung erhält, während der übrige Theil von dem Alkohole, in dem er unauflösbar ist, abgesondert wird. Gerade dieselbe Wirkung würde auf Würze hervorgebracht werden, wenn ein Klärsel bei derselben angewendet würde, das mit einem Ueberschusse von saurem Biere gemacht worden wäre. Der Alkohol des nicht abgeklärten Porters würde nur einen kleinen Theil der Hausenblase aus dem Klärsel frei machen, während der Ueberrest von dem Ueberschusse der Säure in Porter aufgelöst gehalten wird, und die frei gewordene Gallerte kleine Theilchen von vegetabilischer Substanz mit sich nimmt, die, wenn sie in der Flüssigkeit schwimmen, dieselbe nur halb durchsichtig machen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Verschiedene Analysen,*

von

AUG. LAURENT und CH. HOLMS.

(Annales de Chimie et de Physique. 1835. T. 60.)

1) *Künstliches Eisenoxyd-Oxydul.*

Die Sohle der Puddelofen von Châtillon sur Seine besteht us einer Mischung von Eisensilicat, Eisenoxydul und Oxyd. richt man sie auf, so trifft man bisweilen Arten von Drusenumen, deren unterer Theil blos mit vollkommen regelmässien Krystallen besetzt ist. Wurden diese sorgfältig abgelöst, zeigten sie alle Charaktere des natürlichen Eisenoxyd-Oxyuls; ihr Glanz, ihre Dichtigkeit ist dieselbe, sie haben ferner ieselben Varietäten der Gestalt, das regelmässige Tetraëder, as Oktaëder, das abgestumpfte Oktaëder, das Rhomboïdal, das odekaëder. Gepülvert werden sie von concentrirter Salzsäure ngegriffen, und es bleibt dabei ein schwacher Rückstand von elatinöser Kieselerde zurück.

Die Analyse davon gab:

		Sauerstoff	Verhältniss
Eisenoxyd . .	58	27,75 }	3
Eisenoxydul .	35	{ 5,92	1
		{ 2,02	1
Kieselerde . .	7	3,64 }	2
	100.		

Es ist diess also ein Gemeng aus 86 Theilen Eisenoxydydul und 14 Theilen Eisenoxydul-Bisilicat ($\ddot{Si}_2 + \dot{Fe}_3$).

Ihre vollkommne Aehnlichkeit mit dem natürlichen Eisen-oxyd-Oxydul ist ein neuer Beweis für den vulkanischen Ursprung der Gesteine, die dieses letztere enthalten.

2) Albit von Chesterfield.

Nach einer Analyse von Stromeyer würde dieses Mineral nicht die Zusammensetzung des gewöhnlichen Albits haben, und müsste eine besondere Species bilden. Da wir uns im Besitz eines schönen Stückes davon befanden, in welchem einige rosafarbne und grüne Turmaline eingesprengt waren, so analysirten wir es mittelst Fluorwasserstoffsäure *) und erhielten dabei folgendes Resultat.

		Sauerstoff	Verhältniss
Kieselerde . . .	68,4	35,54	12
Thonerde . . .	20,8	9,71	3
Eisen und Mangan .	0,1		
Kalk	0,2		
Natron . . .	10,5	2,69	1
	100,0.		

Diess führt auf die Formel $3\dddot{Si}\,\dddot{Al} + \dddot{Si}\,\dot{Na}$, welches die des gewöhnlichen Albits ist.

3) Mineral aus der Lava des Vesuvs.

Gewisse Lavaarten des Vesuvs sind wie Porphyr regelmässig mit weissen, glasartigen Krystallen durchsprengt, welche bis jetzt für Feldspath gehalten wurden. Herr Elie v. Beaumont, der vermuthete, sie möchten zur Classe des Labradors gehören, schickte uns eine Probe davon, um sie zu analysiren.

Diese Krystalle sind leicht zerreiblich, und so in die Lava eingewachsen, dass es unmöglich ist, sie daraus loszumachen,

*) In einer von uns bekannt gemachten Abhandlung über die Analyse der alkalischen Silicate, war angegeben, dass man sich einer Platinröhre bedienen müsste, um die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure in den Platintiegel zu leiten. Seit einem Jahre bedient sich jedoch Herr Malagutti täglich einer Bleiröhre, ohne dabei einen Nachtheil zu verspüren.

ohne zugleich etwas von der letztern mit abzubrechen; deshalb kann auch die folgende Analyse nur als eine annähernde Schätzung angesehen werden; indessen bestätigt sie hinlänglich die Vermuthung des Herrn v. **Beaumont.**

Sie enthielten:

		Sauerstoff	Verhältniss
Kieselerde . .	47,9	25,00	18
Thonerde . .	34,0	15,90	12
Eisenoxyd . .	2,4	0,72	
Natron . . .	5,1	1,30	1
Kali . . .	0,9	0,15	
Kalk . . .	9,5	2,66	2.
Magnesia . .	0,2	0,01	

Diess giebt die mineralogische Formel:

$$12\dot{S}i\ Al + 2Si_2\ Ca + Si_2\ Na.$$

Die Formel von **Berzelius** für den Labrador ist:

$$12Si\ Al + 3Si_3\ Ca + Si_3\ Na.$$

Wenn man in Erwägung zieht, dass die Analysen des Labradors sehr alt sind, und dass die unsrige mit einer unreinen Probe gemacht wurde, so wird man sehen, dass, wenn die Analysen auch nicht gerade genügend sind, eine genaue Formel dieser beiden Substanzen zu geben, sie doch annähernd richtig sind.

4) *Krystallisation des Zinkoxyds.*

Es ist bemerkenswerth, dass man bis jetzt noch nicht krystallisirte Oxyde von der Formel $\dot{R}$ angetroffen hat, das Bleioxyd etwa ausgenommen, welches nach Herrn **Houton-Labillardière** die Gestalt eines Dodekaëders hat; aber man weiss selbst nicht, ob es regelmässig ist. Ein in den Spalten einer irdnen Röhre, wie sie zur Bereitung dieses Metalls dienen, gefundenes Stück Zinkoxyd hatte kleine mikroskopische Krystalle, welche die Gestalt eines sechsseitigen Prismas hatten; allein wir konnten nicht die Abänderungen der Grundflächen bestimmen, diese Gestalt indessen lässt deutlich sehen, dass sie nicht in's cubische System gehören.

In denselben Röhren trifft man auch in Prismen krystallisirtes metallisches Zink mit rhombischen Grundflächen an; und

was ziemlich bemerkenswerth ist, sie enthalten 3 bis 4 p
Eisen, während das in denselben Röhren aufgesammelte (
Auflösungen gab, welche selbst durch Kaliumeisencyanür
blau gefärbt wurden.

---

2) *Runkelrübenzucker.*

So eben ist fertig geworden und von Ed. Anto
Halle durch alle solide Buchhandlungen Deutschlands zu
ziehen:

Die Zuckerbereitung aus Runkelrüben, in ihrer Bezi
zur deutschen Landwirthschaft, von Dr. Ludwig F
Bley, Apotheker zu Bernburg u. s. w.; mit einem A
über die grosssprecherischen Anpreisungen der gehein
vollen Zier-Hanewald-Arnoldi'schen *Runkelrü*
Zucker-Fabrication, von Professor Dr. Franz Wil
Schweigger-Seidel, und 3 Kupfertafeln, *zur Er*
rung des Planes einer Runkelrübenzuckerfabrik fü
wöhnliche Landwirthschaften. (Aus Schweigger-
del's N. Jahrb. für Chem. und Phys. Bd. IX. Hft. 7 u
besonders abgedruckt.) Pr. 22½ Sgr.

Eisenbahnen und Rübenzucker! sind gegenwärtig
grossen, von allen Seiten wiederhallenden Losungswort
deutschen Handels- und Gewerbswelt, des Fabricanten
des Oekonomen. Hüten wir uns nur vor Schwindel un
Schwindeleien, welche so gern an solche Unternehmunge
anknüpfen, vor unfreiwilligem Selbstbetrug oder gar abs
chen Täuschungen. Erleuchtete Regierungen haben berei
Beziehung auf die *Eisenbahnen* wenigstens, dem Sch
und den Schwindeleien kräftige Zügel angelegt; wo si
als wahres Bedürfniss herausstellen, werden und sollen si
rum sicher nicht ausbleiben. Ob ähnliche Vorkehrunge
Seiten der Staatsbehörden hinsichtlich der *Rübenzuckerfa*
tion und anderer Unternehmungen dieser Art — besonder
gegen Verlockungen durch grosssprecherische Ausbietung
deutiger Geheimnisse als neue eigenthümliche hochwichtig
findungen, welche vorgeblich die grössesten Vortheile g

-en sollen, gegen schwere Summen unter nichts weniger als leicht zu erfüllenden Bedingungen — ob ähnliche Vorkehrungen auch in dieser Beziehung von Nöthen sein dürften: das muss der Zukunft überlassen bleiben. Vielleicht genügt nämlich schon eine einfache Belehrung und Appellation an den gesunden Menschenverstand, um das betreffende Publicum über seinen wahren Vortheil aufzuklären und vor den Folgen leicht theuer zu bezahlender Irrthümer und Missgriffe zu bewahren, welche dem wahrhaft Guten an der Sache grosse Gefahren drohen, und leicht dessen Untergang (wenigstens vor der Hand) nach sich ziehen könnten. Besonnenheit, Umsicht und Sachkenntniss, welche bei Unternehmungen dieser Art den Vorsitz führen müssen, erkauft man durch *keine blossen Recepte* und kämen diese auch noch so theuer zu stehen.

Solche Belehrung und Aufklärung findet man in dem hier bezeichneten Schriftchen, hinsichtlich der darin abgehandelten hochwichtigen Angelegenheit, der hier offenbar ihre vortheilhafteste und passendste Stellung angewiesen wird; und sicherlich bietet es für den *geringen Preis von 22½ Sgr.* eben so viel, wenn nicht noch mehr Aufklärung darüber, worauf es vornehmlich dabei ankommt, als von den Herren Zier, Haewald und Arnoldi für den *Preis von mindestens Einhundert vollwichtigen Friedrichsd'or* zu erwarten steht. Gerade im Gegentheil mit dieser, für unsere Zeit unangemessenen, und in jeder Beziehung höchst unwürdigen Geheimnisskrämerei wird hier Alles offen und klar mitgetheilt, was der landwirthschaftlichen Rübenzuckerfabrication frommen kann. Sehr einfache, und durch praktische Anwendbarkeit sich auszeichnende, verhältnissmässig wenig kostspielige Maschinen, welche auf die Ergiebigkeit dieser Zuckerbereitung und deren Vortheile einen sehr wesentlichen Einfluss ausüben, werden theils genau beschrieben, theils wird, wo dieses nicht thunlich war, deren ausgezeichnete Wirksamkeit nachgewiesen, und der Weg angezeigt, wie man sich dieselben verschaffen kann. Angemessene Betriebsberechnungen legen die *„unter allen Conjuncturen sicheren"* Vortheile dieses neuen Fabricationszweigs für Landwirthschaften deutlich und klar vor Augen; und diese gründen sich auf Erfahrungen, welche den *öffentlichen* Anprei-

sungen der Herren Zier, Hanewald und Arnoldi wohl d
Waage halten. Schon hieraus wird der Unbefangene sich d
Urtheil bilden können über den wahren Werth der geprieser
Erfindung des Dr. Zier, und über den Muth, welcher da
gehört, sich deshalb öffentlich als *einen der grössten Wohlth*
ter Deutschlands zu brüsten, was in dem Anhange noch e
wenig ausführlicher beleuchtet wird.

Halle, Anfangs April 1836.

Schweigger-Seidel.

Isomerismus und Amorphismus.

I.

Bemerkungen über den Isomerismus und Amorphismus,

vom

Professor Dr. Joh. Nep. Fuchs in München.

Es haben sich über das, was ich in Betreff des Amorphismus fester Körper bekannt gemacht habe, mehrere conträre Stimmen vernehmen lassen, worauf ich einiges zu erwiedern mich gedrungen fühle.

Berzelius sagt in seinem Jahresbericht von 1834 S. 184, am Schlusse einer kurzen und unvollständigen Anzeige, von meiner Abhandlung: *„über den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) fester Körper“* *), Folgendes: „Man sieht, dass Fuchs hiermit dasselbe meint, was wir unter gewissen isomerischen Zuständen verstehen; allein damit fällt auch das hauptsächlich Wichtige im Unterschied zwischen krystallisirend und gestaltlos weg, denn es giebt verschiedene isomerische Modificationen, die beide krystallisiren.“

Diess ist es nicht, was ich meine, sondern ich meine:

1) Dass bei den festen Körpern zwei Zustände zu unterscheiden seien, der krystallinische und amorphe; und dass dieser Unterschied sich auf gemeinsame physische Eigenschaften gründe, wodurch jeder dieser Zustände überhaupt ausgezeichnet ist.

2) Dass die nämliche Substanz in beiden Zuständen auf-

*) *Neues Jahrbuch der Chemie und Physik* Bd. VII. Hft. 7 u. 8. S. 418 — 434. Zugleich verweise ich hier auf einen spätern Aufsatz über den nämlichen Gegenstand in Poggendorff's *Annalen der Physik und Chemie* Jahrg. 1834. Bd. XXXI. S. 577 — 583.

treten könne, und dann zweierlei Körper bilde, ja aus dem Grunde bilden müsse, weil an die Krystallisation gewisse Eigenschaften unzertrennlich gebunden sind, welche wegfallen oder modificirt werden müssen, wenn die Krystallisation wegfällt. Die Kieselerde z. B. bildet zweierlei Körper, den Quarz und den Opal, und dieser ist von jenem darum verschieden, weil er amorph ist.

Diess ist das hauptsächlich Wichtige im Unterschiede zwischen krystallisirend und gestaltlos; wozu aber noch manches andere kommt, was auch nicht unwichtig ist, wie ich in der angeführten Abhandlung gezeigt habe. Wir wollen nun den Isomerismus und den Amorphismus noch etwas näher betrachten.

Mit dem Worte „*Isomerismus*" bezeichnet man das Verhältniss zweier Körper, welche, bei gleicher chemischer Constitution, verschiedene chemische Eigenschaften besitzen, und zum Theile mit anderen Körpern zweierlei Producte bilden.

So stand wenigstens diese Sache damals, als ich meine Abhandlung schrieb; in das, was sich daran seitdem etwa verändert hat, gehe ich hier nicht ein.

Die Körper, welche in einem solchen Verhältnisse stehen, heissen *isomerische Körper.* Keiner kann für sich als ein solcher bestimmt werden; der eine ist gleichsam der *Gegenkörper* des andern, oder der eine setzt immer die Existenz des andern voraus.

Dieses Verhältniss ist völlig unerklärt geblieben. Es war wohl dabei von einem *Umlegen der Atome* die Rede; allein diess wird man doch nicht im Ernste für eine Erklärung ausgeben wollen. Man könnte sich dabei nur eine ähnliche Veränderung in der Lage denken, wie wir sie im Groben bei den Zwillingskrystallen beobachten; allein eine solche Veränderung verursacht keine qualitative Verschiedenheit der Körper, indem das Umlegen blos ein mechanischer aber kein chemischer Vorgang ist.

Vom *Amorphismus* war bei allen Verhandlungen über die isomerischen Körper gar keine Rede; man hat daran gewiss ebenso wenig gedacht, als ich bei Entwickelung meiner Ansicht darüber an den Isomerismus dachte. Ob beide isomerische Modificationen krystallinisch oder amorph sein können, oder

die eine krystallinisch und die andere amorph vorkommen kann, das kümmert mich nicht.

Ich verstehe unter *Amorphismus* denjenigen Zustand der Körper, in welchem sie ein Continuum bilden, was in allen Theilen und nach allen Richtungen gleiche physische Beschaffenheit zeigt, d. h. gleich cohärent, gleich elastisch, gleich hart ist, und gleiches Verhalten zum Licht und zur Wärme hat.

Darin kommen alle amorphe Körper überein, von welcher Natur sie übrigens sein mögen, und dadurch unterscheiden sie sich von allen krystallinisch gebildeten. Man kann demnach einen amorphen Körper für sich als einen solchen bestimmen, ohne Kenntniss von seinem krystallinischen Gegenkörper zu haben. Den Opal z. B. würde man als einen amorphen Körper erkennen, wenn man auch gar nichts vom Quarz wüsste. Viele Körper sind uns ja bis jetzt nur im amorphen Zustande bekannt, und manche scheinen des Vermögens zu krystallisiren ganz beraubt zu sein.

Haben wir die nämliche Substanz oder Mischung in beiden Zuständen, im krystallinischen und amorphen, so fragt sich erst, wie sich der krystallinische und amorphe Körper zu einander verhalten. Dabei findet sich, dass, abgesehen von der Krystallisation, ein mehr oder weniger bedeutender Unterschied zwischen ihnen Statt findet, in Hinsicht der physischen Eigenschaften sowohl, als des chemischen Verhaltens. Dieses Verhältniss kommt uns oft sehr zu Statten, den krystallinischen Körper von dem amorphen zu unterscheiden, besonders wenn bei jenem die Krystallisation nicht unmittelbar erkannt werden kann, wie es der Fall ist, wenn er compact oder pulverig erscheint. Wenn z. B. das präcipitirte und geglühte Eisenoxyd, was bekanntlich in den Glasschleifereien als Schmirgel sehr gute Dienste leistet, so hart ist wie Eisenglanz (krystallisirtes Eisenoxyd) und das nämliche Verhalten gegen die chemischen Agentien hat, während das ungeglühte sich in dieser Hinsicht auffallend verschieden davon zeigt: so ist mit Grund anzunehmen, dass dieses amorph und jenes krystallinisch sei, wenn man auch nichts von Krystallisation daran wahrnehmen kann.

Was das verschiedene chemische Verhalten beider Körper anlangt: so ist diess so zu verstehen, dass der eine den chemischen Agentien mehr, der andere weniger Widerstand leisten

kann, dass aber dabei nicht zweierlei Producte entstehen, wenn das quantitative Verhältniss der Bestandtheile nicht verschieden ist. Und wenn eine Verschiedenheit zwischen den Producten Statt fände: so könnte sie nur von der Art sein, dass das eine amorph und das andere, unter veränderten Umständen, krystallinisch würde, oder auch dass der *Dimorphismus* in's Spiel käme.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich der Amorphismus nicht unter den Begriff des Isomerismus bringen lasse, vielmehr hat es den Anschein, dass dieser sich zum Theil in Krystallismus und Amorphismus auflösen werde.

Uebrigens freuet es mich, dass Berzelius gegen den Amorphismus selbst nichts zu erinnern gefunden hat; dagegen erklärt sich aber Frankenheim. In seinem Werke „*die Lehre von der Cohäsion*" kommt er auch auf den Amorphismus zu sprechen und führt S. 391 einige Fragmente von dem an, was ich darüber gesagt hatte. Er unterscheidet krystallinische und unkrystallinische Massen, macht aber diese am Ende alle wieder zu krystallinischen, indem er sie für Aggregate kleiner Krystalle, für erstarrte Gallerte (?) anspricht. Das geringe specifische Gewicht und die Leichtigkeit der Auflösung erklärt er durch die Anwesenheit von Poren, die, wie er meint, bei dem Opal, in Folge seiner Bildung aus einer Gallert, eben so wenig fehlen können, als bei dem gebrannten Thone, und in welche das Auflösungsmittel leichter eindringe, als in die compacte Quarzmasse, so fein sie auch zerrieben sein möge.

Ich kann kaum glauben, dass Frankenheim alles, was ich in meinen beiden Abhandlungen über den Amorphismus sagte, aufmerksam gelesen, noch weniger, dass er darüber ernstlich nachgedacht habe, denn sonst hätte er schwerlich das hier Angeführte sagen und insbesondere eine so ganz unstatthafte Vergleichung des Opals mit dem gebrannten Thone machen können.

Die Porosität, welche schon oft in physischen und chemischen Dingen als Erklärungsmittel in Anspruch genommen wurde, wird auch hier zu Hülfe gerufen; allein es ist gewiss damit hier eben so wenig auszurichten, als in manchen anderen Fällen.

Es können hier nicht die Poren gemeint sein, welche nach dem Atomismus das Vacuum disseminatum ausmachen, und nach

dieser Theorie den Körpern wesentlich angehören, und folglich auch im Quarz vorhanden sein müssen: sondern diejenigen zufälligen Zwischenräume, welche, ausser den wesentlichen, in Folge der vermeintlichen Zusammenhäufung der kleinen Quarz-Krystalle im Opal und der kleinen Krystalle in den amorphen Körpern überhaupt entstehen müssten. Allein diess ist eine Annahme, für welche keine Gründe vorhanden sind, und wonach sich höchstens das geringere specifische Gewicht der amorphen Körper, sonst aber durchaus nichts erklären lässt. Es fragt sich dabei zuvörderst: womit sind diese Zwischenräume ausgefüllt? Beim Opal, der auf nassem Wege durch Coagulation entstanden ist und stets wasserhaltig gefunden wird, kann man sagen, sie seien mit Wasser ausgefüllt; allein womit sind sie bei den auf trocknem Wege entstandenen, beim Glase und allen glasartigen Körpern ausgefüllt? Vielleicht mit Wärmestoff?

Mit den leeren Zwischenräumen stehet die vollkommene Continuität der amorphen Körper in Widerspruch, vermöge welcher sie einen starken Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit besitzen, wenn sie je von Natur aus die Eigenschaft haben, dem Lichte den Durchgang zu gestatten, nicht mit fremdartigen Substanzen verunreinigt sind, und nicht im pulverigen oder erdigem Zustande vorkommen.

Aus der zufälligen Porosität lassen sich manche andere Eigenschaften, wodurch sich die amorphen Körper von ihren krystallisirten Gegenkörpern unterscheiden, gar nicht erklären; z. B. nicht die geringe Härte des Opals, nicht die schwarze Farbe des amorphen Schwefelquecksilbers, nicht die rothbraune des amorphen Schwefelantimons, nicht die Geschmeidigkeit des amorphen Schwefels, der fast so dehnbar und elastisch ist wie Kautschuck. Diess wären in der That wunderbare Wirkungen der Krystallzusammenhäufung und der dadurch veranlassten leeren Räume, insbesondere bei dem amorphen Schwefel, dessen specifisches Gewicht nur wenig geringer ist als das des krystallisirten.

In einen so beschaffenen Körper, wie der aus einer Gallerte entstandene Opal ist, heisst es, kann das Auflösungsmittel leichter eindringen, als in die compacte Quarzmasse. Zugestanden, dass es sich so verhalte; allein daraus folgt nur,

dass der Opal sich schneller in Kali auflösen kann, als der Quarz, aber nicht, dass dieser bei der gewöhnlichen Temperatur davon gar nicht angegriffen werden kann, wie es wirklich der Fall ist.

Diese Ansicht lässt sich übrigens nicht auf diejenigen Silicate übertragen, welche sich nach dem Schmelzen in Säuren auflösen und damit eine Gallerte bilden, während sie vor dem Schmelzen nur schwer davon angegriffen und dann so zersetzt werden, dass sich die Kieselerde pulverförmig abscheidet. Dieses beweiset zur Genüge, dass beim Schmelzen dieser Körper etwas ganz anderes vorgeht, als eine blosse Veränderung in der Lage ihrer Theile oder Bildung, und Gruppirung von kleinen Krystallen und Entstehung von leeren Zwischenräumen.

Man könnte aber sagen, dass nach dem Schmelzen dieser Körper andere Krystalle entstehen, und der Dimorphismus die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sei. Ich will nicht in Abrede stellen, dass es bisweilen so sein könne; allein es ist gar nicht wahrscheinlich, dass es immer so sei. Wenn ein so, wie gesagt, sich verhaltendes Silicat aus dem flüssigen Zustande, in welchen es durch die Wirkung des Feuers versetzt worden, in den festen übergeht, so sind, wie auch bei anderen Körpern, wenn ihre Mischung unverändert bleibt, 3 Fälle möglich:

1) dass es die ursprüngliche Form wieder annimmt;

2) dass es in einer anderen, generisch verschiedenen Form erscheint;

3) dass es gar nicht krystallisirt, sondern amorph oder glasartig sich zeigt. Ist es so oder anders krystallisirt, so erkennt man es, falls andere Anzeigen fehlen, am Bruchansehen; der Bruch ist uneben und matt oder höchstens schimmernd; ist es aber amorph, so ist er glatt und glänzend. Daraus lässt sich abnehmen, ob die Eigenschaft eines Silicats, nach dem Schmelzen mit Säuren eine Gallerte zu bilden, der Veränderung der Gestalt oder dem Amorphismus zuzuschreiben sei; denn nur auf die eine oder andere Weise lässt sich das abweichende Verhalten nach dem Schmelzen erklären, indem, wenn es die ursprüngliche Gestalt wieder angenommen hätte, sich darin nichts geändert haben könnte. Da nun nach den bisherigen Beobachtungen alle nach dem Schmelzen mit Säuren

gelatinirende Silicate glasartig erscheinen: so ist als höchst wahrscheinlich anzunehmen, dass dieses Verhalten in der Regel seinen Grund im Amorphismus habe. Diess ist z. B. der Fall beim Granat, welcher, wenn er geschmolzen wird, eine dem Obsidian ähnliche Masse liefert, die in Salzsäure sich auflöset, und eine ausgezeichnete Gallerte bildet, während er geradezu von dieser Säure nur schwer und unter Abscheidung pulverichter Kieselerde zersetzt wird. Dass nicht der Dimorphismus die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sein könne, ist auch darum mehr als wahrscheinlich, weil der so häufig und unter so mannigfaltigen Verhältnissen in der Natur vorkommende Granat immer nur in der einen bekannten Gestaltung sich findet, und kein der Form nach von Granat verschiedenes und mit Säuren gelatinirendes Silicat bisher angetroffen wurde, was mit ihm der Mischung nach vereinigt werden könnte. Eben so wenig wie der Granat scheinen die übrigen, nach dem Schmelzen mit Säuren gelatinirenden Silicate Neigung zum Dimorphismus zu haben.

Aus allem dem ergiebt sich, dass die Einwendungen, welche Frankenheim gegen den Amorphismus vorgebracht hat, wenig Grund haben, und dass es aller Wahrscheinlichkeit nach nicht blos *scheinbar*, wie er sich ausdrückt, sondern *wirklich amorphe* feste Körper giebt; wofür wir auch vorzügliche Belege in der organischen Natur finden, wo die Krystallisation durch die Vitalität völlig verdrängt ist.

Als *scheinbar amorphe Körper* könnte man vielleicht diejenigen bezeichnen, welche die Mineralogen gewöhnliche dichte oder compacte und erdige Mineralien nennen; z. B. dichten Kalkstein, dichten Fluss, dichten schwefelsauren Baryt, Kreide u. s. w. *). Ein solcher Körper ist auch der Hornstein, welcher nach Frankenheim's Ansicht mit dem Opal identisch sein müsste, da er wie dieser auch blos aus Kieselerde besteht. Allein diese Körper sind wirklich krystallinische Gebilde, weil sie in allen wesentlichen Eigenschaften mit den deutlich krystallisirten von gleicher chemischer Constitution übereinkommen, und sich auch öfters allmählig in diese verlaufen. Von den wirklich amorphen Körpern unterscheiden sie sich äusser-

*) Die sogenannte *Bergmilch* scheint wenigstens theilweise *wirklich amorpher* kohlensaurer Kalk zu sein.

lich dadurch, dass sie nie vollkommen durchsichtig und auf dem Bruche nie glänzend, sondern matt oder höchstens nur schwach schimmernd sind, was eine Folge von Zusammenhäufung höchst kleiner und daher nicht wahrnehmbarer Krystalle ist.

Glocker äussert sich in seinem dritten mineralogischen Jahreshefte (vom Jahre 1833) S. 203 beifällig über den Amorphismus, und weiset zugleich auf sein *Handbuch der Mineralogie* hin, wo er S. 214 sagt, dass es *ursprünglich unkrystallinische Massen gebe*, und als Beispiele den Hyalith, Opal und Obsidian anführt. Er fügt dann bei, dass die Benennung *„gestaltlose Körper"* für einen grossen Theil dieser Körper nicht passe, namentlich für alle kegelförmige, traubige, stalaktitische u. dgl.

Allein, da diese Benennung den Zustand der unorganischen Körper richtig bezeichnet, in welchem sie derjenigen Gestalt beraubt sind, die allein für sie wesentlich ist, der Krystallgestalt nämlich: so scheint sie mir gar nicht unpassend zu sein. Der zufällige äussere Umriss, welcher überaus mannigfaltig sein kann, und in der Mineralogie nur zu lange für wichtig gehalten wurde, kommt dabei gar nicht in Betrachtung. Der Opal z. B. ist ein gestaltloser Körper, er mag zufällig traubig, eierförmig, stalaktitisch, oder wie immer geformt sein. Uebrigens habe ich nichts dagegen, wenn man diese Körper unkrystallinische Massen nennen will; wiewohl ich glaube, dass man dabei in einige Verlegenheit kommt, wenn man diesen Zustand mit einem Hauptwort bezeichnen will.

Glocker ist auch mit dem nicht einverstanden, was ich von der Vermengung des Quarzes mit Opal im Chalcedon und Feuerstein sagte. Er meint, dass diese Mineralien aus einem Gusse (?) entstanden seien, und meine Ansicht sich daher nicht mit der Entstehungsart dieser Mineralien vertrage. Ferner glaubt er, dass die Kieselerde, welche das Kali aus diesen Steinen aufgenommen, nicht nothwendig von darin vorhandener Opalmasse hergerührt habe, sondern dass sich bei dem, ein Jahr lang dauernden Versuche auch Quarz könne aufgelöst haben.

Darauf habe ich nichts zu erwidern, als dass eine Ansicht, welche sich auf Versuche stützt, nicht durch eine blosse entgegengesetzte Meinung, sondern nur durch Versuche widerlegt werden kann. Glocker hat daher die Verbindlichkeit

auf sich genommen, diese Versuche, welche sehr einfach sind, anzustellen und die Resultate bekannt zu machen.

II.

Ueber den Graphit und verwandte Gegenstände,

von

dem Akademiker und Conservator Dr. J. N. Fuchs *).

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften in München am 11. Juli 1835.)

Obwohl über den Graphit schon viele Untersuchungen angestellt worden, so ist er doch in gewisser Hinsicht immer noch ein problematischer Körper, und er hüllt sich besonders in ein tiefes Dunkel, wenn man ihn mit dem *Demant* vergleicht, mit welchem er bei der Verbrennung das nämliche Product (Kohlensäure) liefert. Es findet dabei nur der Unterschied Statt, dass der Demant ohne allen Rückstand verbrennt, der Graphit hingegen stets mehr oder weniger Asche hinterlässt.

Da diese Asche immer eisenhaltig gefunden wurde, so glaubte man lange, dass das Eisen ein wesentlicher Bestandtheil des Graphits sei und seine Abweichung vom Demant verursache, obwohl schon der unsterbliche Scheele dasselbe für einen blossen Gemengtheil erklärt hatte. Dieses bewies auch vor einigen Jahren Karsten mit der ihm eigenthümlichen Gründlichkeit, indem er zeigte, dass der Graphit keine wesentliche Veränderung erleidet, wenn ihm das Eisen durch Salzsäure entzogen wird, und dass es darin nicht metallisch, sondern in oxydirtem Zustande enthalten ist, und schon desshalb nicht als ein Bestandtheil desselben betrachtet werden kann. Zum Ueberfluss beweiset dieses auch die nachstehende, von mir unternommene Untersuchung des Graphits von Wunsiedel, welcher so viel wie kein Eisen enthält.

Mit Sorgfalt unter der Muffel verbrannt, gab er nicht mehr als 0,33 p. C. Asche. Diese Asche war höchst locker, hatte eine blass isabellgelbe Farbe und reagirte alkalisch. Vor

*) Aus den *gelehrten Anzeigen*, herausgegeben von Mitgliedern der königl. baier. Akademie der Wissenschaften. Intelligenzblatt No. 23. S. 177 – 187.

dem Löthrohre mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, gab sie ein nur schwach von Eisen gefärbtes Glas, worin einige unaufgelöste Flocken zu bemerken waren. Aus diesem Verhalten liess sich auf die Gegenwart von Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde schliessen. Weitere Versuche konnten damit wegen der geringen Menge nicht gemacht werden.

Dieser Graphit zeigt weder äusserlich noch innerlich eine Spur von Krystallisation.

Das specifische Gewicht desselben fand ich = 2,14.

Auf frischem Bruche ist er matt (erdig) und rein schwarz, bekommt aber sogleich vollkommenen Metallglanz und dunkel stahlgraue Farbe, wenn man mit den Fingern über die Bruchfläche fährt. — Es lässt sich damit sehr gut schreiben. — Im stärksten Feuer erleidet er, wenn er in Kohlenpulver eingehüllt ist, nicht die mindeste Veränderung.

Er kommt in kleinen eckigen Stücken im Urkalkstein vor, welcher in der Nähe von Wunsiedel ein grosses Lager im Glimmerschiefer bildet, und stellenweise von fein eingemengtem Graphit schwarz gefärbt ist *). Neben dem Graphit sind hin und wieder äusserst kleine Schwefelkieskrystalle und sehr dünne krystallinische Krusten von Quarz zu bemerken, wovon ohne Zweifel die Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde in der Asche des Graphits herrühren.

Der Graphit von Wunsiedel ist demnach von allen Varietäten, welche bisher untersucht wurden, die reinste, und er bestätigt vollkommen, was schon mehrmals behauptet wurde, dass dieses Mineral seinem Wesen nach nichts anderes sei, als reiner Kohlenstoff; denn die geringe Menge von Rückstand, insbesondere die schwache Spur von Eisenoxyd, welche er bei der Verbrennung gab, und offenbar von Einmengung herkam, kann doch gewiss nicht in Betrachtung kommen.

Wenn wir aber nun mit dem Graphit von der einen Seite, der chemischen nämlich, aufs Reine gekommen sind, so erscheint er uns um so räthselhafter von der andern, der physikalischen, wenn wir ihn dem Demant gegenüber betrachten, welcher auch nichts anderes als Kohlenstoff ist. Denn abgese-

*) Wird dieser schwarze Kalkstein in Salzsäure aufgelöst, so bleibt ein wenig schwarzes Pulver zurück, welches ganz mit dem Graphit übereinkommt.

ıen von der Härte und dem specifischen Gewicht, worin diese ›eiden Körper sehr verschieden sind, weichen sie auffallend larin von einander ab, dass jener alle Eigenschaften besitzt, velche den Metallen zukommen, dieser hingegen gar nichts lavon wahrnehmen lässt, und als ein vollkommener nichtmeallischer Körper erscheint. Es fragt sich nun: wie ist diese grosse physikalische Verschiedenheit zu erklären?

Poggendorff spricht in seinen *Annalen der Physik und Chemie* (B. VII. S. 528) die Vermuthung aus, dass vielleicht ler Grund hiervon im *Dimorphismus* zu finden sei. Da wir Beispiele haben, dass die nämliche Substanz, wenn sie in zwei generisch verschiedenen Krystallformen erscheint, auch in den übrigen Eigenschaften mehr oder weniger verschieden ist, so könnte man dieser Ansicht allerdings beistimmen, wenn nur erst erwiesen wäre, dass der Graphit ein krystallinisch gebildeter Körper sei. Dieses muss ich sehr bezweifeln, weil gar nichts von Krystallisation wahrzunehmen ist an dem so reinen Graphit von Wunsiedel, dessen Vorkommen auch von der Art ist, dass man dabei am ersten Krystalle erwarten sollte, da andere Mineralien, wenn sie so vorkommen, nämlich eingewachsen in das Muttergestein, in der Regel am ausgezeichnetsten krystallisirt sind. Und wenn auch der Kalkstein, in welchem er inne liegt, die Krystallbildung nach aussen verhindert hätte, so wäre doch nicht einzusehen, warum er nicht wenigstens ein krystallinisches Gefüge annahm, wenn überhaupt die Krystallisationskraft bei seiner Bildung wirksam gewesen wäre.

Allein es ist doch fast in allen mineralogischen Werken die Rede von Krystallen des Graphits, und Mohs, der ihm in seinem Systeme einen Platz beim Glimmer angewiesen, nennt ihn nach der vermeintlichen Krystallisation „*rhomboedrischen Graphitglimmer.*“ Es möchte daher sehr gewagt scheinen, die Krystallisation dieses Minerals in Zweifel zu ziehen. Gleichwohl ist sie mir höchst zweifelhaft; und ich glaube, dass die beobachteten Graphitkrystalle entweder dem Glimmer nachgebildete Pseudokrystalle oder Molybdänglanz waren, der bekanntlich öfters mit Graphit, mit welchem er die grösste Aehnlichkeit hat, verwechselt wurde, und so krystallisirt ist, wie von diesem angegeben wird. Beudant sagt in seinem *Traité*

élément. de Minéralogie (T. II. p. 262) hierüber Folgendes: „Man hat Graphit in kleinen sechsseitigen Tafeln krystallisirt angegeben, allein die Stücke, welche mir unter diesem Namen in die Hände kamen, zeigten mir nichts anderes, als Schwefelmolybdän." Dass sich der Graphit bisweilen dem Glimmer nachgebildet habe, ist darum sehr wahrscheinlich, weil er sich nicht selten unter den nämlichen Verhältnissen findet, unter welchen auch dieser oft vorkommt und dessen Stelle er oft einnimmt. So treffen wir ihn im Gneuse und Glimmerschiefer, wo er den Glimmer zum Theil verdrängt, und die schuppige Form desselben angenommen hat. Dieses Gestein ist gewöhnlich sehr verwittert und der darin befindliche Graphit mit Eisenoxyd und erdigen Theilen sehr verunreinigt, welche bei der Zerstörung des Glimmers zurückgeblieben sind. Unter diesen Verhältnissen kommt er sehr häufig im Passauischen vor, wo er oft so unrein ist, dass die erdigen Theile die Graphitmasse weit überwiegen und diese oft nur als färbender Gemengtheil von jenem zu betrachten ist *). Eben so könnten auch unzerstörte Glimmer- oder Talkkrystalle von Graphit gefärbt vorkommen; und letztere könnten, wenn sie nicht chemisch untersucht würden, um so leichter für wirkliche Krystalle von Graphit gehalten werden, da sie die Weichheit desselben besitzen.

Es ist demnach mehr als wahrscheinlich, dass der Graphit kein krystallinisch gebildeter Körper ist, und diejenigen, welche ihn krystallisirt gesehen zu haben glaubten, auf irgend eine Weise getäuscht worden sind; wozu insbesondere der Wunsch, eine missfällige Lücke in der Charakteristik dieses merkwürdigen Minerals auszufüllen, und die irrige Meinung, dass alle feste Körper krystallinische Gebilde seien, sehr viel beigetragen haben mag. Man hat sogar an den durch Zerklüftung entstandenen zufälligen Formen des Anthracits Krystalle erkennen wollen, die doch gewiss von Krystallisation eben so wenig wissen als die Basaltsäulen.

*) Wird dieser unreine Graphit sorgfältig geschlämmt, so erhält man ein höchst zartes Pulver, was ganz matt und nicht schuppig ist, und erst beim Reiben Glanz bekommt.

Der Rückstand, welchen er, wenn er so gereinigt worden, beim Verbrennen giebt, beträgt nur 5,1 p. C. und ist blass röthlichbraun gefärbt.

Wäre der Graphit ein krystallinischer Körper, so müsste es auch die *vegetabilische Kohle* sein; was gewiss nicht der Fall ist, und, meines Wissens, auch noch nie behauptet wurde. Es findet zwar einiger Unterschied zwischen ihnen Statt, allein er berührt nicht ihre wesentlichen Eigenschaften, bezieht sich hauptsächlich nur auf die Aggregation und Cohärenz der Theile, worin auch die Kohlen selbst sehr merklich von einander abweichen, und hat wahrscheinlich seinen Grund in der verschiedenen Entstehungsart. Was den Graphit vorzüglich von den vegetabilischen Kohlen unterscheidet, ist die Mildigkeit und Fettigkeit beim Anfüllen, auch hat er eine etwas lichtere Farbe als die meisten Kohlen. Dieses rührt ohne Zweifel blos von der ausserordentlichen Feinheit seiner Masse her; denn wenn man eine schwammige Kohle, wie die des gereinigten Korks ist, nachdem sie stark ausgeglüht worden, unter Wasser feinreibt, und dann stark presst, so kommt sie in den genannten Eigenschaften dem Graphit sehr nahe, und der feine Rahm, welcher sich beim Reiben bildet, gleicht ihm hinsichtlich des Glanzes und der Farbe vollkommen. Daraus ist zu schliessen, dass der Graphit, wie schon gesagt, aus höchst feinen Theilen besteht, die nicht wie bei der Kohle des Holzes und der, vor der Verkohlung schmelzenden Körper durch Cohäsion, sondern blos durch Adhäsion vereinigt sind — in der Art, wie die Theile des Thons, der bekanntlich auch um so milder und fetter ist, je feiner seine Theile sind, auch erdigen Bruch hat und erst durch Reiben Glanz bekommt.

Der Graphit und die Kohle sind dem zu Folge dem Wesen nach höchst wahrscheinlich Eins — sind beide *amorpher Kohlenstoff*; und darin liegt der Grund der physikalischen Verschiedenheit derselben vom Demant, welcher *krystallisirter Kohlenstoff* ist. Wenn wir daher reinen Graphit oder eine andere reine Kohle zum Krystallisiren bringen könnten, so könnten wir Demant machen. Dieses ist schon öfters versucht worden, aber alle Versuche sind bis jetzt misslungen; und obwohl es nicht für absolut unmöglich zu halten ist, so ist doch wenig Hoffnung vorhanden, dass es je mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln gelingen werde; und diess um so weniger, weil der Kohlenstoff, nach dem zu urtheilen, was wir bis jetzt von ihm wissen, nur eine sehr geringe Neigung zum Krystallisiren ha-

ben muss, so dass, wenn wir auch die Kohle schmelzen könnten, es doch noch zweifelhaft wäre, ob sie beim Erstarren Krystallform annehmen oder nicht vielmehr wieder als Kohle oder Graphit erscheinen würde. Hätte er nur einiges Streben zur regelmässigen Gestaltung, so würde er doch manchmal beim Austritt aus seinen Verbindungen, wenn auch nicht in deutlichen Krystallen, doch als krystallinisches Pulver sich zeigen und nicht immer amorph zum Vorschein kommen. Hiermit haben wir auch einen Beweis, dass in der Schöpfung alles gut und weise eingerichtet ist; denn hätte der Kohlenstoff grössere Neigung zum Krystallisiren, so müsste die ganze organische Natur, von welcher er das Fundament ausmacht, allmählig untergehen, er würde sich nämlich, kraft dieser Neigung, von den volatilen Stoffen, womit er darin verbunden ist, losmachen, um seine eigenthümliche Gestalt anzunehmen, und durch die Krystallisationskraft gefesselt, als Demant, den organischen Körpern völlig unzugänglich sein, und nicht wieder in das belebte Naturreich zurückkehren können. Nur frei von dem Hange sich für sich zu gestalten, nur frei von diesem Egoismus, wenn ich mich hier dieses Ausdrucks bedienen darf, kann er die wichtige Rolle spielen, welche ihm zugewiesen ist, und sich in die mannigfaltigen Verbindungen und zahllosen Formen fügen, welche wir in der organischen Natur bewundern.

Der Kohlenstoff liefert in seinen zwei Zuständen ein höchst interessantes Beispiel von Verschiedenartigkeit der nämlichen Substanz, wenn sie amorph und krystallisirt erscheint. Besonders auffallend ist, dass der amorphe Kohlenstoff alle Eigenschaften, wodurch sich die Metalle auszeichnen, besitzt, und in so fern allen Anspruch hat, den Metallen beigezählt zu werden. Dass die Holzkohle die Wärme schlecht leitet, rührt lediglich von ihrer Lockerheit her; denn wenn sie sehr stark ausgeglüht wird, wobei sie an Consistenz merklich zunimmt *), so leitet sie, wie Berzelius zuerst bemerkte, die Wärme fast besser als das Platin. Nur hinsichtlich des specifischen Gewichts bleibt er weit, selbst hinter den leichtesten Metallen — dem Antimon, Tellur, Chrom und Titan zurück. Allein da

*) Dieses hat man für eine Annäherung der Kohle zum Demant betrachten wollen, was aber für sich als so unrichtig in die Augen ~ingt, dass es keiner Widerlegung bedarf.

man in neueren Zeiten sogar Körper, die specifisch leichter als Wasser sind, wie Kalium und Natrium, zu den Metallen setzte, so wäre diess kein Grund, den amorphen Kohlenstoff davon auszuschliessen, wenn es nicht der Demant verlangte, der jedenfalls den Nichtmetallen beigesellt werden muss und dem auch jener folgen muss, indem der nämliche Stoff doch nicht zugleich in zwei Classen zu stehen kommen kann.

Wäre uns aber der Demant oder sein chemisches Wesen noch unbekannt, so würden gewiss diejenigen, welche bei der Classification der chemischen Elemente die Dichtigkeit nicht berücksichtigen, durch das metallische Ansehen geblendet, den amorphen Kohlenstoff längst bei den Metallen eingereiht haben.

Hier finde ich eine schickliche Gelegenheit über die Grundlagen der Alkalien und Erden, *leichte Metalle* auch *Metalloide* genannt, einiges zu sagen; wobei ich einstweilen nur das Kalium und Natrium, als die bekanntesten, vorzüglich ins Auge fassen will. Ich frage zuvörderst: sind sie nicht vielleicht wie der Graphit amorphe Körper, und würden sie nicht das metallische Ansehen verlieren, wenn wir sie krystallisirt und ganz frei von amorpher Masse darstellen könnten? Mir ist dieses gar nicht unwahrscheinlich, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie ein so geringes specifisches Gewicht haben, was sogar geringer ist, als das ihrer Verbindungen mit Sauerstoff. Diess lässt sich nur durch den Amorphismus erklären, indem wir wissen, dass alle amorphe Körper merklich specifisch leichter sind als die krystallisirten von dem nämlichen materiellen Substrat. Hierzu liefert uns der Kohlenstoff das auffallendste Beispiel, indem das specifische Gewicht desselben im amorphen Zustande = 2,1 und im krystallisirten = 3,5 ist. Ein ähnlicher Unterschied müsste sich zwischen dem amorphen und krystallisirten Kalium und Natrium zeigen, wenn die Anomalie, welche dabei hinsichtlich dieser Eigenschaft besteht, begreiflich werden soll.

Dass der Amorphismus die Eigenschaften herbeiführen kann, welche die Metalle auszeichnen, dafür spricht auch, abgesehen von der Kohle, das *amorphe Schwefelquecksilber* (Quecksilbermohr), welches nebst dem metallischen Ansehen in einem hohen Grade die Eigenschaft besitzt, die Elektricität zu leiten, während das *krystallisirte Schwefelquecksilber* (Zinnober)

sie nicht im mindesten leitet, wie jüngst Munk af Rosenschoeld dargethan hat *).

Der *schwarze Phosphor*, welcher wahrscheinlich ein amorpher Körper ist, möchte sich in dieser Hinsicht wohl auch verhalten, wie der Quecksilbermohr.

Dagegen wird man aber sagen, dass man beim Kalium öfters krystallinisches Gefüge beobachtet und Pleischl es sogar in Würfeln krystallisirt erhalten habe, und dabei nicht bemerkt worden sei, dass ihm das metallische Ansehen gemangelt habe. Ich ziehe diese Beobachtungen gar nicht in Zweifel, erlaube mir aber zu bemerken, dass das Kalium, so wie das Natrium allem Anschein nach sich lieber in amorphen als krystallinischen Massen bilde, und folglich diese schwer ganz frei von allen amorphen Theilen werden erhalten lassen, welche, wenn sie auch nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, doch dem Ganzen ein metallisches Ansehen geben können; was wahrscheinlich auch die beobachteten Krystalle und krystallinischen Stücke daher hatten. Am besten könnte hierüber das specifische Gewicht entscheiden, indem die Krystalle, wenn sie auch nicht ganz frei von amorphen Theilen wären, doch merklich schwerer sein müssten als durchaus amorphe Stücke. Desshalb ist sehr zu wünschen, dass diejenigen, welche so glücklich sind, Krystalle von Kalium oder Natrium zu erhalten, nicht versäumen, ihr specifisches Gewicht zu bestimmen. Man hat vielleicht schon öfters krystallinische Stücke unter den Händen gehabt, ohne dass man es wusste; und vielleicht ist die grauliche Masse, in welche sich das Kalium beim längern Aufbewahren unter Bergöl bisweilen verwandelt, und die man als ein Suboxyd betrachtet, nichts anderes als durch Krystallisation verändertes Kalium?

Dass feste amorphe Körper sich zu krystallinischen allmählig umgestalten können, dafür liefert die glasartige, arsenichte Säure ein Beispiel.

Uebrigens muss ich bekennen, dass, wenn sich auch die Ansicht, welche ich eben dargelegt habe, nicht bewähren sollte, ich mich doch nie dazu verstehen könnte, das Kalium

*) S. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. Jahrg. 1835. Bd. 24. St. 3. S. 437.

nd die übrigen sogenannten Metalloide mit den eigentlichen
Metallen in einer Classe zu vereinigen, und zwar aus folgen-
en Gründen:

1) Streitet dagegen das specifische Gewicht, was meines
rachtens bei der Eintheilung der einfachen Körper vorzugs-
eise in Betrachtung gezogen werden muss. Es ist mir in
er That unbegreiflich, wie man hierbei eine der wesentlich-
en Eigenschaften der Körper, die Dichtigkeit, unberücksich-
gt lassen, und bei Bestimmung der Metalle sich lediglich an
olche Eigenschaften halten konnte, welche auch einige andere
Körper insgesammt, wie z. B. die Kohle, und viele andere
heilweise besitzen. Die Körper bilden zwar in dieser Hinsicht
ine solche Reihe, dass ein zu machender Abschnitt ganz will-
kührlich scheinen mag; allein wenn man dabei unbefangen und
mit der nöthigen Umsicht zu Werke geht, und zugleich auch
inige andere Verhältnisse zu Rathe zieht, so ist der Abschnitts-
unct nicht schwer zu finden, wie er denn früher schon rich-
g gefunden worden. Und wenn auch ein oder zwei Körper
weifelhaft blieben, so hätte dieses nicht viel zu bedeuten.
Velche Eintheilung trifft übrigens nicht der Vorwurf, dass hin
nd wieder Willkühr herrsche, und gewisse Puncte des Sy-
ems gegen das gewählte Classificationsprincip anstossen, oder
ine Ausnahme von der Regel machen? Meines Erachtens
ann man keinen Körper schicklich den Metallen beizählen, des-
en specifisches Gewicht nicht über 5 geht. Wenn einige Me-
lle und Nichtmetalle sich in dieser Hinsicht ziemlich nahe
ommen, so ist dieses kein grösserer Uebelstand als die Annä-
erung anderer hinsichtlich der übrigen Eigenschaften. Jod,
elen, Boron und Silicium, die gegenwärtig allgemein als nicht-
etallische Körper anerkannt werden, kommen in den optischen
igenschaften fast ganz mit den Metallen überein, und umge-
ehrt nähern sich auch einige ausgezeichnete Metalle in ge-
visser Hinsicht den Nichtmetallen, als: das Arsenik als schlech-
er Leiter für die Elektricität, das Platin als schlechter Leiter
ür die Wärme, und das Gold, wenn es sehr dünn ist, in Hin-
icht der Durchsichtigkeit. Ich besitze in einem Glase eine,
urch Präcipitation erhaltene, sehr dünne Lage von Gold, wel-
he beim Daraufsehen sich vollkommen metallisch zeigt, d. i.

die Farbe und den Glanz des Goldes hat, beim Dur
aber sehr schön saphirblau erscheint.

Hier verdient noch besonders hervorgehoben zu v
dass die Metalloide, wo nicht alle, doch gewiss bei wei
meisten specifisch leichter sind, als ihre Producte mit Sa
was bei keinem Metalle der Fall ist.

2) Bringt die Vereinigung der Metalloide mit den M
gar keinen Vortheil für die Wissenschaft, sondern ve
nur mancherlei Uebelstände. Denn ihre Verbindungen mit
stoff, besonders diejenigen, welche bisher Alkalien und
sche Erden genannt wurden, haben so viel Eigenthü
haben einen so wichtigen und ausgedehnten und zugl
ähnlichen Wirkungskreis in der Chemie, dass man e
zweckmässig und bequem finden muss, wenn sie zusam
stellt und nicht mit den Metalloxyden vermengt werden;
mehr, da sie oft bei gewissen Reactionen zusammeng
werden müssen.

Dieser Vortheil wird bei der neuen Anordnung au
ben, und man verliert dabei zugleich einige sehr gute
tirungspuncte in dem so weiten Felde der heutigen C
Zudem wird, wenn die Grundlagen der Erden und Al
den Metallen zugeworfen werden, diese Classe gegen d
dere unverhältnissmässig gross, was gewiss kein kleiner
stand ist. Fast mit demselben Recht, mit welchem di
talloide bei den Metallen stehen, könnten ihnen noch einig
dere Stoffe beigesellt werden, allein das System würde
das Ebenmaass völlig verlieren. Die Vortheile, welch
bei einer Classification bezwecken will, verschwinden b
ganz, wenn eine Abtheilung fast alle Gegenstände umfass
die andere nur sehr wenig enthält. Ein solches System,
ich sagen, ist so viel wie Keines. *)

*) Ich finde die Eintheilung der einfachen Körper nach
dem Schema sehr bequem und zweckmässig:

A. *Nichtmetalle* (mit Einschluss der Metalloide):

1) negative, 2) positive.

B. *Metalle*:

1) negative, 2) positive.

Die Aufstellung der Stoffe in einer continuirlichen Reih
in einem Kreise, welche gegenwärtig sehr beliebt ist, kann ic

3) Verträgt sich diese Vereinigung nicht mit der üblichen
›menclatur: Die Benennungen „Alkalien und Erden“ wären
nn nicht mehr schicklich und könnten nicht mehr beibehalten
erden, indem wir nur Metalloxyde hätten. Die Namen „Kali,
ılk, Thonerde“ u. s. w. müssten umgeändert werden in Ka-
ımoxyd, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w. Auch dürften
ir nicht mehr von Salzen mit alkalischen und erdigen Basen
rechen, denn wir hätten nur Metallsalze. Ob damit für die
ıemie etwas gewonnen sei, will ich dahin gestellt sein lassen,
ıd nur zu bedenken geben, dass dabei nicht blos der Chemi-
er, sondern auch der Mineralog und Techniker interessirt ist.

4) Endlich spricht gegen diese Anordnung gewissermaassen
ie von der Natur getroffene Einrichtung. Sie hat die Metalle,
as Eisen allein ausgenommen, nur sparsam erzeugt, und ihnen
ıst durchgehends besondere Lagerstätten angewiesen, wodurch
e von den Nichtmetallen, die sie zwar überall begleiten, wenn
ıch nicht im Einzelnen, doch im Allgemeinen abgesondert sind.
ie meisten Nichtmetalle hingegen hat sie in ungeheuren Mas-
en hervorgebracht, um damit den Erdkörper zu bilden, den
ıan doch nicht wohl als eine Metallmasse betrachten kann. Ich
enigstens bin nicht im Stande den sublimen Gedanken zu fas-
en, dass das vor mir liegende Alpengebirge eine Niederlage
on Metallen und das Meer eine Metallauflösung sei. Eine sol-
ıe Ansicht würde auch schwerlich jemals im gemeinen Leben
ingang finden, eben so wenig wie die einiger Mineralogen,
ıss die atmosphärische Luft ein Mineral sei.

lligen, weil sie zu diffus und einseitig ist und dabei alle allgemei-
Begriffe und Gesichtspuncte verloren gehen.

Jod, Brom und Chlor.

I.

Neue Anweisung zur Prüfung der Chlorpräparate,

von

GAY-LUSSAC.

(Annales de Chimie et de Physique T. 60. 1835.)

Dringendes Bedürfniss hat schnell einem Verfahren Eingang verschafft, welches ich in den Annales de Chimie, vol. 26. p. 162, zur Bestimmung des Chlorgehalts und seiner entfärbenden Verbindungen bekannt gemacht hatte. Diese auf die Anwendung des Indigos gegründete Methode giebt genaue und vergleichbare Resultate, wenn sie zweckmässig ausgeführt wird; allein, wie ich diess voraus bemerkt hatte, bietet der Indigo den grossen Uebelstand dar, sich mit der Zeit zu verändern, und die Proben werden dadurch nicht blos ungewiss, sondern es kann selbst ihre Ungewissheit zum Vorwand und Entschuldigung von Betrügerei dienen. Ueberzeugt von den Vortheilen, welche ein sicheres Verfahren für die Industrie und Künste haben würde, entschloss ich mich zu neuen Untersuchungen. Jetzt glaube ich nun zum Ziele gekommen zu sein, und auf mehr als dreijährige Erfahrung gestützt, entschliesse ich mich, das neue Chlorometer kennen zu lehren, und statt des jetzt gebräuchlichen in Vorschlag zu bringen. Dann werde ich die Mittel angeben, den Gehalt der Manganoxyde in Bezug auf die Menge Chlor, die sie entwickeln können, zu bestimmen.

Das neue chlorometrische Verfahren gründet sich auf die Anwendung einer der drei folgenden Substanzen: der arsenigen Säure, des Kaliumeisencyanürs, oder des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Diese drei Substanzen können beinahe mit glei-

chem Vortheil angewendet werden; die Apparate sind dieselben, und die Manipulationen dabei fast auch übereinstimmend. Dessen ungeachtet wird ohne Zweifel die Methode mit der arsenigen Säure der der beiden andern, wegen der Genauigkeit ihrer Resultate, vorgezogen werden. Dieser Umstand allein bestimmt mich, sie zuerst zu beschreiben.

Bei dem neuen Chlorometer habe ich dasselbe Princip und ie nämliche Eintheilung, wie bei dem alten beibehalten; als Einheit nämlich des entfärbenden Vermögens des Chlors habe ch das entfärbende Vermögen eines Volums trocknen Chlors genommen, welches bei 0° und $0^{m},760$ Barometerstand in einem gleichen Volum Wasser gelöst ist. Diese Einheit ist in 100 gleiche Theile oder Grade getheilt. Wünschenswerth wäre es gewesen, eine andere Eintheilung anzunehmen, die anstatt der Volumina, die Gewichte angegeben hätte, allein sie würde zu ehr von der gewöhnlichen abgewichen sein, und ihre Einführung deshalb Widerstand gefunden haben, was mich bewog, ie alte beizubehalten.

Nehmen wir an, man habe eine Chlorauflösung gemacht, welche ihr gleiches Volum Chlor enthielt, und eine solche Auflösung von arseniger Säure, dass bei gleichem Volum die beien Auflösungen sich gegenseitig vollständig zersetzen. Zur grösseren Klarheit unterscheide ich sie durch die Benennungen Normalauflösung des Chlors und Normalauflösung der arsenigen Säure, und will nun anführen, wie man die Stärke, oder den Gehalt einer Chlorverbindung, z. B. des Kalks misst.

Wir bestimmen das Gewicht des der Probe unterworfenen Chlorkalks auf 10 Grammen fest, diese werden in Wasser gelöst, so dass das ganze Volumen der Auflösung, den Bodenatz mit inbegriffen, einen Litre beträgt.

Nimmt man von dieser Auflösung ein constantes Volumen, 0 Cubikcentimeter z. B., welche in 100 Theile getheilt sind, nd setzt allmählig die in eben so viel Theile abgemessene Auflösung der arsenigen Säure so lange hinzu, bis das Chlor erstört ist, so wird die Stärke der Chlorverbindung der Zahl er Theile von der Arsenikauflösung proportional sein, welhe die Chlorverbindung erfordert hat. Hat nun die Chlorverindung 100 Theile der Arsenikauflösung zersetzt, so wird sie inen Normalgehalt von 100° haben; hat sie dagegen blos 80

Theile der Auflösung der arsenigen Säure zersetzt, so wird ihr Gehalt blos 80° sein.

Diese Verfahrungsweise ist gewiss sehr einfach, weil der Gehalt der Chlorverbindung unmittelbar durch das Volumen der Normalauflösung der arsenigen Säure, welche zersetzt worden ist, angegeben wird; allein sie ist nicht sehr genau. Denn setzt man eine sehr saure Auflösung von arseniger Säure zu Chlorkalk, so wird dieser bald selbst sehr sauer; Chlor entbindet sich in grosser Menge, und der Versuch ist sehr ungenau geworden.

Setzt man dagegen die Chlorkalkauflösung zu der Auflösung der arsenigen Säure, so findet dieser Uebelstand nicht Statt, da das Chlor immer arsenige Säure vorfindet, auf die es einwirkt, wie verdünnt auch die eine oder andere sei; alsdann wird jedoch der Gehalt der Chlorverbindung nicht unmittelbar angegeben; denn er steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Zahl der Theile, die erforderlich gewesen wären, um das Maass der Auflösung der arsenigen Säure zu zersetzen. Hätte man 50 Theile der Chlorverbindung verbraucht, so würde der Gehalt $100 \times \frac{100}{50} = 200°$ sein; wären aber 200 gebraucht worden, so würde der Gehalt $100 \times \frac{100}{200} = 50°$ u. s. w. sein. Indessen ist dieser Uebelstand nicht von grossem Belang, weil man nur eine Tabelle nachzusehen braucht, in welcher man den Gehalt findet, der jedem Volumen der zur Zersetzung des constanten Maasses der Arsenikauflösung angewendeten Chlorverbindung entspricht. Folgendes ist eine solche Tabelle:

Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt
1000	51°	196	92°	109	133°	75,2
909	52	192	93	107	134	74,6
833	53	189	94	106	135	74,1
769	54	185	95	105	136	73,5
714	55	182	96	104	137	73,0
667	56	179	97	103	138	72,5
625	57	175	98	102	139	71,9
588	58	172	99	101	140	71,4
555	59	169	100	100	141	70,9
526	60	167	101	99	142	70,4
500	61	164	102	98	143	69,9
476	62	161	103	97,1	144	69,4
454	63	159	104	96,1	145	69,0
435	64	156	105	95,2	146	68,5
417	65	154	106	94,3	147	68,0
400	66	151	107	93,4	148	67,6
385	67	149	108	92,6	149	67,1
370	68	147	109	91,7	150	66,7
357	69	145	110	90,9	151	66,2
345	70	143	111	90,1	152	65,8
333	71	141	112	89,3	153	65,4
223	72	139	113	88,5	154	64,9
312	73	137	114	87,7	155	64,5
303	74	135	115	86,9	156	64,1
294	75	133	116	86,2	157	63,7
286	76	131	117	85,5	158	63,3
278	77	130	118	84,7	159	62,9
271	78	128	119	84,0	160	62,5
263	79	127	120	83,3	161	62,1
256	80	125	121	82,6	162	61,7
250	81	123	122	82,0	163	61,4
244	82	122	123	81,3	164	61,0
238	83	120	124	80,6	165	60,6
233	84	119	125	80,0	166	60,2
227	85	118	126	79,4	167	59,9
222	86	116	127	78,7	168	59,5
217	87	115	128	78,1	169	59,1
213	88	114	129	77,5	170	58,8
208	89	112	130	76,9	171	58,5
204	90	111	131	76,3	172	58,1
200	91	110	132	75,7	173	57,8

Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt	Angewendete Chlorverbind.	Entsprechender Gehalt
174°	57,5	194°	51,5	213°	46,9	232°	43,1
175	57,1	195	51,3	214	46,7	233	42,9
176	56,8	196	51,0	215	46,5	234	42,7
177	56,5	197	50,8	216	46,3	235	42,5
178	56,2	198	50,5	217	46,1	236	42,4
179	55,9	199	50,3	218	45,9	237	42,2
180	55,5	200	50,0	219	45,7	238	42,0
181	55,3	201	49,7	220	45,5	239	41,8
182	54,9	202	49,5	221	45,2	240	41,7
183	54,6	203	49,3	222	45,0	241	41,5
184	54,3	204	49,0	223	44,8	242	41,3
185	54,1	205	48,8	224	44,6	243	41,1
186	53,8	206	48,5	225	44,4	244	41,0
187	53,5	207	48,3	226	44,2	245	40,8
188	53,2	208	48,1	227	44,0	246	40,6
189	52,9	209	47,8	228	43,8	247	40,5
190	52,6	210	47,6	229	43,6	248	40,1
191	52,4	211	47,4	230	43,5	249	40,2
192	52,1	212	47,1	231	43,3	250	40,0.
193	51,8						

Diese Tabelle habe ich deshalb nicht über einen Gehalt von 40° ausgedehnt, weil ein solcher nur selten im Handel vorkommt. Käme man aber in den Fall, die Stärke von sehr schwachen Chlorverbindungen zu bestimmen, so würde man hierzu am besten ein 10, 5, 2 Mal kleineres Maass von der Auflösung der arsenigen Säure nehmen müssen; darauf hätte man wie gewöhnlich zu verfahren, nur dass alsdann der gefundene Gehalt durch 10, 5, oder 2 dividirt werden müsste.

Dieser Verfahrungsweise, den Gehalt einer Chlorverbindung zu bestimmen, gebe ich den Vorzug; nichts desto weniger will ich auch die andere Methode mittheilen, die darin besteht, die Auflösung der arsenigen Säure zu der Auflösung der Chlorverbindung zu setzen, und dadurch unmittelbar ohne Berechnung den Gehalt der Chlorverbindung zu finden.

Bereitung einer Normalflüssigkeit, die bei 0° und 0m,760 Barometerstand ihr gleiches Volum Chlor enthält.

Die Bereitung dieser Flüssigkeit will ich zuerst angeben,

denn sie dient zur Bestimmung der Normalauflösung der arsenigen Säure, der des Kaliumeisencyanürs und des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Das Verfahren, welches sehr einfach ist, besteht darin, ein gegebenes Volumen gasförmiges Chlor durch ein gleich grosses Volumen Wasser absorbiren zu lassen, welches mit Kalk, Natron oder Kali alkalisch gemacht ist. Dieses werde ich nun zuerst beschreiben, und nachher noch ein anderes angeben, das nicht weniger Genauigkeit darbietet.

Man nimmt ein Fläschchen A, Tab. 1. mit eingeriebenem Stöpsel von ungefähr $\frac{1}{4}$ Litre Capacität, füllt es mit trocknem Chlor, und bemerkt dabei sorgfältig die Temperatur und den Barometerstand, um das Volumen des Chlors durch Rechnung auf 0° und $0^{m},760$ zu reduciren. Darauf schliesst man das Fläschchen mit dem Stöpsel, und taucht es, indem man es beim Halse anfasset, umgekehrt in ein tiefes Gefäss B, welches mit einer dünnen Kalkmilch, oder einer schwachen Auflösung von Kali oder Natron gefüllt ist, zieht dann den Stöpsel etwas heraus, um die alkalische Auflösung in das Fläschchen eindringen zu lassen, und verschliesst es sogleich wieder. Hierauf schüttelt man das Fläschchen einige Mal, ohne es jedoch aus dem Gefäss zu nehmen, wobei durch Absorption des Chlors ein luftleerer Raum entsteht; man öffnet nun von neuem den Stöpsel etwas, um eine neue Menge der alkalischen Auflösung eintreten zu lassen, und verschliesst das Fläschchen wieder. Diess Oeffnen, Schliessen und Umschütteln wiederholt man so lange, bis das Chlor vollständig absorbirt ist.

Bemerkenswerth ist, dass ein Gemeng von Chlor mit Luft nicht den Gehalt seiner Auflösung verändert, weil in das Fläschchen nur immer ein Volum Flüssigkeit eintreten kann, welches genau so gross ist, wie das des Clors.

Die so erhaltene Chlorauflösung würden den gewünschten Gehalt von 100° haben, wenn das Thermometer auf 0°, und das Barometer auf $0^{m},760$ ständ. Findet ein solcher Fall aber nicht Statt, und das Thermometer ständ z. B. auf t, und das Barometer auf p, so wird der wahre Gehalt dann sein:

$100^{\circ} \times \frac{p}{0^{m},760} \times \frac{267}{267+t}$. So wäre $p = 0^{m},750$ und $t = 16^{\circ}$,

und der Gehalt wird dann $100^{\circ} \times \frac{0^{m},750}{0^{m},760} \times \frac{267}{283} = 94^{\circ},2$.

stimmen, setzt man eine, dem Gehalte nach bestimmte und abgemessene Auflösung von arseniger Säure hinzu, die genau ein dem ihrigen gleiches Volumen Chlor, oder ihr halbes Volumen Sauerstoff zersetzen kann. Im vorliegenden Falle gaben 3 Gr. Manganhyperoxyd bei 0° und $0^m,760$, 341,5 Cubikcentimeter Sauerstoff, und es waren 6,4 Cubikcentimeter der Normalauflösung der arsenigen Säure nöthig, die rosane Auflösung des schwefelsauren Mangans zu zerstören. Diese 6,4 Cubikcentimeter entsprechen einem gleichen Volumen Chlor, oder der Hälfte dieses Volumens Sauerstoff, nämlich 3,2 Cubikcentimeter. Folglich gaben die 3 Gr. Manganhyperoxyd in allem 341,5 c. c. + 3,2 c. c = 344,7 Cubikcentimeter Sauerstoff. Um jetzt zu ermitteln, wie viel von diesem Mangan nöthig ist, um 500 c. c. oder einen halben Litre Sauerstoff, oder einen Litre Chlor zu geben, setzt man:

$$344{,}7 : 3 \text{ Oxyd} = 500 : x4 = \text{Gr. } 352,$$

d. h. man wird, wenn man 4,352 Gr. dieses Manganoxyds nimmt, und sie mit Salzsäure behandelt, genau einen Litre Chlor erhalten. Wäre das Manganhyperoxyd rein gewesen, so hätte man blos 3,980 Gr. davon anwenden dürfen; der Unterschied giebt das Gewicht der fremden Körper, wie Wasser, Eisen u. s. w.

Bereitung der Normalflüssigkeit der arsenigen Säure.

Diese Auflösung wird in Salzsäure gemacht, welche mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt ist. Die arsenige Säure muss fein gepülvert, und die Salzsäure frei von schwefliger Säure sein; denn da diese letztere Säure sich mit der Zeit in Schwefelsäure umwandelt, so würde sie den Gehalt der Arsenikauflösung verändern. Man sättigt die Salzsäure bei Siedehitze mit arseniger Säure, und nach dem Erkalten hat man weiter nichts zu thun, als die Auflösung ihrem Gehalte nach zu bestimmen, d. h. sie so zu machen, dass sie ein dem ihrigen gleiches Volumen der Normalauflösung des Chlors zersetzt. Unerlässlich ist, dass die Auflösung der arsenigen Säure in einer Säure geschehe, und dass letztere selbst im Ueberschuss nach ihrer Mischung mit der Auflösung der Chlorverbindung, deren Gehalt man bestimmen will, vorhanden sei; denn wäre diess nicht der Fall, so würde die Reaction zwischen der arsenigen Säure und der Chlorverbindung unvollständig sein. Diese

Reaction erfolgt dann augenblicklich, und die arsenige Säure scheint selbst noch vor dem Indigo angegriffen zu werden. Denn wenn man die arsenigsaure Flüssigkeit mit einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure schwach blau färbt, und hierzu allmählig die Chlorverbindung setzt, so widersteht die blaue Farbe lange Zeit, und wird nur allmählig da, wo die Chlorverbindung gerade hineinfällt, durch den Ueberschuss von Chlor zersetzt, welcher nach der Umwandlung der arsenigen Säure in Arseniksäure zurückbleibt.

Diese Beständigkeit der Indigofarbe mitten in einer Auflösung von arseniger Säure giebt ein ebenso einfaches als sicheres Mittel ab, das Fortschreiten der Operation und die Zeit genau zu erkennen, wo sie beendigt ist; denn sobald die arsenige Säure gänzlich umgewandelt ist, verschwindet die blaue Farbe augenblicklich durch den geringsten Ueberschuss der Chlorverbindung, und die Flüssigkeit wird durchsichtig und hell wie Wasser.

Nach diesen kurzen Bemerkungen handelt es sich jetzt nur darum, den Gehalt der Auflösung der arsenigen Säure zu bestimmen; doch bevor ich hierzu komme, ist es unerlässlich, die Instrumente und Manipulationen zu beschreiben, welche zu jenem Zwecke führen sollen; und diess ist mit andern Worten die Beschreibung des neuen Chlorometers.

G ist ein Gefäss, das zur Aufnahme der Auflösung der arsenigen Säure und der der Chlorverbindung dient; es muss am Boden flach sein, und bei 12 Centimeter Höhe 7 Centimeter Durchmesser haben.

H ist eine Pipette, die bis zu dem Striche a ein Volumen Wasser von 10 Cubikcentimeter, oder ein Gewicht von 10 Gr. enthält, und ist die Pipette so mit Flüssigkeit angefüllt, so muss der Strich in gleicher Höhe mit dem Auge, die convexe Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Man füllt die Pipette entweder durch Aufsaugen oder durch Einsenken. Geschieht es durch Aufsaugen, so hebt man die Flüssigkeit etwas über a in die Höhe, und verschliesst im Augenblicke, wo der Mund von der oberen Oeffnung der Röhre weggeht, dieselbe durch den Zeigefinger der einen Hand, während man mit der andern das Fläschchen I hält, woraus die Flüssigkeit aufgesogen wurde, und an den Hals dieses Fläschchens die untere Oeffnung der Pipette an-

hält. Dann lässt man, mittelst eines passenden Drucks des Zeigefingers auf die obere Oeffnung der Pipette, und gelindes Schütteln derselben zwischen den Fingern, die Flüssigkeit allmählig bis auf den Punct a herabfallen, was sehr leicht geschieht, wenn der verschliessende Finger weder zu trocken, noch zu feucht ist. Nun drückt man stärker mit dem Finger auf, und bringt dabei die Pipette über das Gefäss G, worein man die Flüssigkeit ausfliessen lässt; ist diess geschehen, so kann man in die Pipette blasen, um die letzten Portionen Flüssigkeit, welche in dem Schnabel hängen bleiben, herauszutreiben. Die Messung ist dann geendigt.

Diess Mittel ist höchst einfach und bequem für die, welche Geschicklichkeit in solchen Operationen haben, allein für die, welche eine solche nicht besitzen, und sich dem aussetzen könnten, die Flüssigkeit bis in den Mund aufzusaugen, was nicht ohne Gefahr wäre, rathe ich, die Pipette durch Eintauchen zu füllen.

Zu diesem Behufe thut man die Flüssigkeit in ein Fläschchen K mit weiter Oeffnung und hinlänglich tief, dass die Pipette sich selbst darin ganz füllen kann. Bevor man sie herausnimmt, setzt man den Zeigefinger auf die obere Oeffnung, und verfährt nun mit der Messung ganz so, wie ich diess eben kurz vorher angeführt habe. Das Fläschchen muss genau mit einem Korkstöpsel verschlossen werden, um das Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern; es ist sogar bequem, wenn die Pipette durch den Kork hindurchgeht, und darin befestigt ist. Allein von allen den Mitteln, 10 Cubikcentimeter abzumessen, ist, wenn das Aufsaugen der Flüssigkeit Gefahr haben kann, das einfachste das, sich einer Röhre, L, zu bedienen, welche schief abgeschnitten ist, und bis an den Kreisstrich, b, 10 Cubikcentimeter fasst.

Um die Messung auszuführen bedient man sich einer kleinen Pipette, l, mit welcher man aus der Röhre Flüssigkeit herausnehmen oder zusetzen kann, damit der Spiegel der Flüssigkeit den Strich b berührt, wenn man das Auge genau in gleiche Höhe mit dem Striche bringt. Man leert dieses Maass dadurch, dass man den Rand der obern Oeffnung niederwärts hält, und nach dem Ausfliessen der Flüssigkeit, an die Röhre

einige Mal schwach anklopft, um die Tropfen loszureissen, die noch herausfliessen können.

M ist eine Bürette und dient zum Messen der Chlorkalkauflösung, welche man dem Gehalte nach bestimmen soll; 100 Theilungen davon sind gleich 10 Cubikcentimetern, sowohl bei dem Maasse H, wie an dem eben beschriebenen L. Letzteres muss beinahe denselben Durchmesser wie dieses und 180 bis 200 Theilungen haben *).

Die Striche, welche die Theilungen bilden, würden einander zu nahe kommen, wenn man sie alle aufzeichnen wollte; daher begnügt man sich, für zweie alle Mal einen aufzutragen, und daher beträgt jede Theilung zwei Hunderttheile; allein mit blossem Auge kann man leicht die Hälfte davon unterscheiden. Da die kleinste Menge Flüssigkeit, die man aus einer Bürette giessen kann, ein Tropfen ist, so ist es nothwendig, den Werth desselben im Verhältniss zu einer Theilung der Bürette zu kennen. Diess erreicht man, wenn man die Tropfen zählt, welche die Bürette für eine bekannte Zahl von Theilungen giebt. Hätte man z. B. funfzehn Tropfen von 0^0 bis 10^0 erhalten, so würde jeder Tropfen $^{10}/_{15}$ oder $^2/_3$ eines Grades entsprechen. Um zu vermeiden, dass die Flüssigkeit an der Bürette herunterlaufe, braucht man nur den Schnabel derselben mit etwas Wachs zu bestreichen, was sehr leicht dadurch geschieht, dass man letztere so weit erhitzt, um das Wachs, wenn es daraufgestrichen wird, zu schmelzen.

N ist eine Pipette für die Auflösung der arsenigen Säure, der man nach Belieben eine Capacität von 1, 2 oder 5 Cubikcentimeter giebt.

O ist ein kleines Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel, und fasst 90 bis 100 Gr. Wasser. Es hat dieselbe Bestimmung wie das Gefäss G, und dient wie jenes zur Mischung der Chlorverbindung mit der Auflösung der arsenigen Säure.

P ist ein Fläschchen, welches eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure enthält, und zwar in einem solchen Grade von

*) Anstatt die Bürette in gleiche Theile zu theilen, und hierdurch das Volumen der Auflösung der Chlorverbindung auszudrükken, kann man sie so graduiren, dass sie unmittelbar die entsprechenden Gehalte angiebt; ist sie auf letztere Art getheilt, so wird man jene Correctionstabelle entbehren können.

Verdünnung, dass blos ein einziger Tropfen der Chlorverbindung von 100 c. hinreicht, 6 bis 8 Tropfen der Indigolösung zu entfärben. Das Fläschchen wird durch einen Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine Röhre von 3 bis 4 Millimeter innerm Durchmesser geht, und in den Indigo eintaucht. Will man die Auflösung der arsenigen Säure blau färben, so zieht man die Röhre heraus, giebt ihr eine geringe Erschütterung, und dadurch fällt der an ihr hängende Tropfen Indigo herab.

Q ist ein Gefäss, das bis zu dem Strich c einen Litre fasst; es dient zur Messung der Auflösung der Chlorverbindung, deren Volumen immer einen Litre betragen muss.

Diess sind die zu den Operationen der Chlorometrie nothwendigen Instrumente, und ich kann nun aus einander setzen, wie man die Auflösung der arsenigen Säure dem Gehalte nach bestimmt, d. h. sie so macht, dass sie genau ein dem ihrigen gleiches Volumen der Normalchlorverbindung zersetzt.

Ist die arsenikalische Flüssigkeit sehr stark, so nimmt man davon zuerst annäherungsweise 2 Cubikcentimeter mit der Pipette N, oder $\frac{1}{5}$ des Maasses H heraus, giesst diese in das Gefäss G, und färbt sie schwach mit einem Tropfen Indigo. Dann füllt man die Bürette M mit der Normalauflösung des Chlors bis an die Theilung 0°, und giesst, indem man das Gefäss G mit der einen Hand hält und ihm eine kreisförmige Bewegung giebt, mit der andern die in der Bürette enthaltene Chlorauflösung in dasselbe hinein. Sogleich wird die Färbung des Indigos merklich verschwinden; man setzt einen andern Tropfen davon hinzu und fährt so fort, bis die blaue Farbe schnell verschwindet. Der Versuch ist dann geendigt. Angenommen, man habe 92 Theilungen der Bürette von der Chlorauflösung gebraucht, so wird der Gehalt derselben ausgedrückt durch $\frac{100}{92} = 108^{\circ},7$; und da man nur mit einem Fünftel der Auflösung der arsenigen Säure den Versuch angestellt hat, so wird der Gehalt 5 Mal grösser, d. h. gleich 543°,5 sein.

War diese erste Bestimmung genau, so würde man weiter nichts nöthig haben, als die arsenikalische Auflösung mit 4,435 Mal ihr Volumen Wasser zu verdünnen, um sie auf einen Gehalt von 100° zu bringen. Angenommen man habe et-

was zu wenig Wasser zugesetzt, und hätte 98 Theile Chlorkalk verbraucht, um das ganze Maass der arsenikalischen Auflösung zu zersetzen, so wird ihr Gehalt $\frac{100}{98} = 102^0,0$ sein, d. h. die Auflösung wird um zwei Grad zu stark sein. Um sie auf 100^0 zu bringen, wird man das Volumen in dem Verhältniss von 100 zu 102 vermehren, d. h. $^2/_{100}$ Wasser zusetzen müssen. Wäre das Volumen der Auflösung 2,430 Litre, so betragen $^2/_{100}$ dieses Volumens 0,0486 Litre oder 48,6 Gr. Wasser. Der Gehalt der Auflösung der arsenigen Säure wird alsdann bestimmt; allein sehr wohl wird man thun, die Bestimmung nochmals zu wiederholen *).

Prüfung des Chlorkalks.

Hat man sich eine Normalauflösung von arseniger Säure bereitet, so bietet die Prüfung der Chlorverbindung keine Schwierigkeiten dar.

Man nimmt nämlich aus der ganzen Masse der zu prüfenden Chlorverbindung in gleichen Abständen Proben, mischt diese zu einer mittleren Probe zusammen, und nimmt hiervon 10 Gramme, reibt dieselben in einem Porcellan- oder Glasmörser, R, mit etwas Wasser, setzt dann eine neue Menge von letzterem hinzu, und giesst nun diess Wasser in das, einen Litre fassende Gefäss Q ab. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser zerrieben, und dieses wie das erste Mal abgegossen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Chlorkalk erschöpft; das Volumen der Auflösung wird dann auf einen Litre gebracht und dieselbe umgeschüttelt, um sie an allen Stellen gleichmässig zu machen.

Ist diese Operation geendigt, so füllt man die Bürette M

*) Könnte man sich auf die Reinheit der arsenigen Säure verlassen, so würde man unmittelbar eine Normalauflösung von arseniger Säure haben, wenn man 4,439 Gr. arsenige Säure in Salzsäure auflöste, und diese Auflösung so weit verdünnte, bis sie einen Litre ausmachte. Dieses Mittel habe ich sehr oft angewendet, ja ich muss sogar bemerken, dass ich mit der käuflichen arsenigen Säure bisweilen Resultate erhalten habe, die kaum um ein Hunderttheil von denen abwichen, die ich mit Säure erhielt, welche durch Auflösen und sorgfältiges Trocknen gereinigt worden war.

bis an die erste Theilung, o, mit der Chlorkalkauflösung, thut dann von der schwach mit Indigo gefärbten Auflösung der arsenigen Säure ein Maass, H, in das Gefäss G, und lässt, während man letzteres mit der einen Hand beständig in einer kreisförmigen Bewegung erhält, allmählig den Chlorkalk aus der Bürette, die man mit der andern Hand hält, hineintröpfeln. Wenn die blaue Färbung so schwach geworden ist, dass sie nur noch sehr wenig merklich ist, so muss man sie wieder durch Zusatz eines Tropfens Indigoauflösung dunkler machen. Nun muss man vorsichtig sein, und den Chlorkalk nur langsam und tropfenweise zusetzen; denn sobald die Operation beendigt ist, entfärbt sich die Auflösung der arsenigen Säure augenblicklich und wird klar wie Wasser. Angenommen, man habe 108 Theilungen vom Chlorkalk gebraucht, um jenes Maass der Auflösung der arsenigen Säure zu zersetzen, so wird nach der Tabelle der Gehalt dieses Chlorkalks 92°,6 betragen.

Dieser Gehalt kann als hinreichend genau angenommen werden, da man nur 2 Tropfen Indigo zugesetzt hat, die ungefähr $\frac{1}{3}$ Grad entsprechen; beabsichtiget man aber eine grössere Genauigkeit, so fängt man den Versuch an, ohne die arsenikalische Auflösung zu färben, setzt zu derselben 106 bis 107 Theilungen vom Chlorkalk, und thut dann erst einen Tropfen Indigo hinzu, welcher hinreicht, die Operation zu beendigen.

Nehmen wir an, es wären 108 Theilungen vom Chlorkalk erforderlich gewesen, jenes Maass der Arsenikauflösung zu zersetzen. Der letzte zugesetzte Tropfen war nöthig, allein nur zum Theil, weil ein folgender Tropfen keine Wirkung gehabt haben würde, es ist also natürlich, ihn in zwei gleiche Theile zu theilen, in einen, der angewendet wurde, und in einen andern, der überflüssig war. Da nun ein Tropfen der Bürette gleich $\frac{2}{3}$ einer Theilung derselben Bürette ist, so wird die Hälfte, $\frac{1}{3}$, von 108 abgezogen werden müssen, wodurch diese Zahl auf $107\frac{2}{3}$ reducirt und der Gehalt von 92°,6 auf 92°,8 gesteigert wird.

Andern Theils können wohl zwei Tropfen Indigo etwas mehr oder weniger, als $\frac{1}{3}$ Tropfen Chlorkalk brauchen, welcher dann zu viel zugesetzt wäre. Deshalb darf man, weil ein halber Tropfen nicht verbrauchten Chlorkalks abzuziehen ist, und die

andere Hälfte als zur Entfärbung des Indigos dienend, angesehen werden muss, den letzten Tropfen der Chlorkalkauflösung, welcher die Entfärbung hervorgebracht hat, nicht mit rechnen. Der angewendete Chlorkalk würde in diesem Falle gleich $107\frac{1}{3}$ Theilungen, und sein Gehalt $93^{\circ},1$ sein.

Diese Details sind zu unbedeutend, um im Handel darauf Rücksicht zu nehmen, und nur deshalb angeführt worden, um den Grad der Genauigkeit des Verfahrens zu beweisen. Uebrigens würde der von einem Tropfen Chlorkalk herrührende Irrthum höchst unbedeutend werden, wenn man grössere Maasse nähme; allein der Preis des Chlorkalks lässt keinen solchen ängstlichen Grad von Genauigkeit zu. Und endlich steht es einem frei, wenn man die Normalauflösung der arsenigen Säure bestimmt, den letzten Tropfen der Normalauflösung des Chlors zu zählen, oder nicht, vorausgesetzt, dass man bei den andern Prüfungen, die man mit den Chlorverbindungen anstellen will, genau eben so wieder zählt. Diess ist weit einfacher und eben so genau, weshalb man bei dieser Einrichtung den letzten Tropfen Chlorkalk, der die Entfärbung bewirkt, noch als einen Theil vom Volumen des angewandten Chlorkalks ansehen kann.

Einige Anwendungen.

Man erinnere sich, dass bei Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks 10 Gr. angewendet wurden, welche den hundertsten Theil eines Kilogramms ausmachen. Hat man also z. B. den Gehalt einer Chlorverbindung zu 95° gefunden, so wird ein Kilogramm dieser Chlorverbindung 9500° enthalten.

Angenommen, man habe einen Chlorkalk von einem Gehalt von 95°, und wolle wissen, wie viel Kilogramme man davon nehmen müsse, um eine wässrige Auflösung von 150 Litre zu machen, die einen Gehalt von 15° hätte?

Die Auflösung soll $15^{\circ} \times 150 = 2250^{\circ}$ enthalten, und man wird die Anzahl der hierzu nöthigen Kilogramme Chlorkalk finden, wenn man folgende Proportion ansetzt:

$$9500^{\circ} : 1^{k} = 2250 : x = \frac{2250}{9500} = 0^{k},237.$$

Folglich braucht man nur 237 Gr. Chlorkalk zu nehmen, um die vorgelegte Frage zu entscheiden.

Ferner sei eine Auflösung von 150 Litre Chlorkalk zu 15° gegeben, und man solle sie auf 40° bringen.

In der Auflösung hat man $15^0 \times 150$ Lit. $= 2250^0$;
man beabsichtigt, dass sie enthalte $40^0 \times 150$ Lit. $= 6000^0$;
was man hinzuzusetzen hat, ist also der Unterschied dieser beiden Zahlen, oder . . . . $= 3750^0$.

Wenn der Chlorkalk, den man hierzu verwenden will, einen Gehalt von 95° hat, wird man folgende Proportion ansetzen:

$$9500 : 1^k = 3750^0 : x^k = 0^k{,}395.$$

Es sei eine Chlorkalkauflösung von einem Gehalt von 235° gegeben, welche Menge Wasser hat man hier hinzuzusetzen, um sie auf 80° zu bringen.

Wird das ganze Volumen der Auflösung nach Zusatz des Wassers als x angenommen, so wird die Zahl der Grade, oder $80^0 \times x$, gleich sein der gegebenen Zahl der Grade, oder $80^0 \times x = 235^0 \times 150$ Lit., woraus man $x = 440{,}6$ Lit. findet. Man wird also so viel Wasser zusetzen müssen, als die Differenz von 440,6 Lit. zu 150° beträgt, nämlich 290,6 Lit.

Es sei der Gehalt einer sehr schwachen Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Statt hierzu ein ganzes Maass der Arsenikauflösung anzuwenden, wird man nicht mehr als $1/_{10}$ oder einen Cubikcent. mit der Pipette, N, herauszuheben brauchen. Hiervon sucht man den Gehalt wie gewöhnlich, und dividirt die gefundene Zahl durch 10. Hat man z. B. gefunden, dass 200 Theilungen vom Chlorkalk nöthig waren, um $1/_{10}$ der Normalauflösung der arsenigen Säure zu zersetzen, so wird der Gehalt nach der Tabelle 50° sein, und dividirt man diesen durch 10, so wird er auf 5° reducirt werden.

Den Gehalt einer sehr starken Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Man kann diess direct nehmen und findet z. B., dass nicht mehr als 20 Theilungen vom Chlorkalk nöthig wären, was einem Gehalt von 500° entspricht; allein man wendet zur grössern Genauigkeit 5 Maasse der Arsenikauflösung an, und nun wird der Gehalt 99° sein, folglich wird man, indem diess mit

5 multiplicirt wird, nur 495° haben, einen Gehalt, der mehr Zutrauen einflössen muss, als der vorher gefundene.

Bestimmung der Grade des Chlorometers dem Volumen und dem Gewichte des Chlors nach.

Nach der angenommenen Eintheilung entspricht 1 Grad einem Hunderttheil eines Litres, folglich entsprechen z. B. 95° für 10 Grammen Chlorkalk 0,95 Lit. Für 100 Grammen beträgt diess 9,5 Lit., und für ein Kilogramm 95 Litre. Daher wird, wenn man in Gedanken den Gehalt für ein Kilogramm Chlorkalk nimmt, die Zahl der durch den Gehalt ausgedrückten Grade einer gleichen Zahl Litre trocknen Chlors bei 0° und $0^m,760$ Barometerstand entsprechen. Ein Litre Chlor wiegt in solchem Falle 3,1689 Gr. Man wird also für ein Kilogramm dieses Gewicht so viel Mal nehmen müssen, als auf den Litre Grade gehen. Wäre der Gehalt des Chlorkalks z. B. 108°, so würde ein Kilogramm dieses Chlorkalks

3,1689 Gr. $\times$ 108 = 342,2 Gr. Chlor enthalten.

Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks dadurch, dass man die Auflösung der arsenigen Säure zu der Chlorverbindung setzt.

Ich habe schon die Vortheile und Uebelstände dieser Verfahrungsweise angeführt; die Vortheile waren, dass man unmittelbar den Gehalt der Chlorverbindung aus dem Volumen der verbrauchten Auflösung der arsenigen Säure findet; die Uebelstände dagegen sind, dass, wenn der Chlorkalk durch die Auflösung der arsenigen Säure sauer geworden ist, ein beträchtlicher Verlust an Chlor eintritt; ausserdem wird auch das Ende der Operation nicht so leicht angezeigt, wie bei dem umgekehrten Verfahren. Indessen kann man diese Uebelstände vermeiden, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Maass der Chlorkalkauflösung thue man in das kleine Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel, O, und setze hierzu nach und nach, unter schwachem Schütteln des Fläschchens, die Auflösung mit der Bürette, M. Von Zeit zu Zeit verschliesst man es mit dem Stöpsel, den man gleich anfangs nass gemacht hat, wenn er es nicht schon war, und giebt ihm einige Erschütterungen. So kann man die Operation ohne Schwierigkeit fortsetzen; allein wie soll man das Ende derselben erkennen?

Diess kann man ermitteln, wenn man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Indigoauflösung zusetzt. So lange dieser noch entfärbt wird, ist Chlor im Ueberschuss vorhanden, und nur erst der letzte Tropfen, der keine Veränderung erleidet, zeigt das Ende der Operation an. Allein durch diese häufigen Zusätze von Indigotropfen, die man hinzuzuthun genöthigt ist, wird der Gehalt der Probe selbst verändert, und es ist nothwendig, eine zweite vorzunehmen. Diess Mal kann man sich dem wahren Gehalt bis auf eine kleine Zahl von Graden nähern, und nun erst mit dem Zusetzen des Indigos anfangen.

Statt so zu verfahren, ist es viel bequemer, die Auflösung der arsenigen Säure mit Indigo zu färben, wohlbemerkt jedoch, dass sie in diesem Zustande ihrem Gehalte nach bestimmt wird. Es ist begreiflich, dass der letzte Tropfen der Auflösung der arsenigen Säure, welcher nicht nothwendig ist, an der Stelle, wohin er fiel, gefärbt bleiben wird; auf diesen Umstand muss man aufmerksam sein, denn schüttelt man, so wird die Farbe zu schwach, um noch gesehen zu werden. In der That könnte man die Auflösung der arsenigen Säure ziemlich stark färben, so dass ein einziger Tropfen die ganze Flüssigkeit hinreichend färbte, allein man würde den Uebelstand zu befürchten haben, dass der Indigo sich veränderte.

Die eben beschriebene Verfahrungsweise giebt Resultate, die mit denen der ersten Methode übereinstimmen; ich habe die Probe hiervon so oft gemacht, allein sie hat nicht so hervorstechende Vortheile, um vorgezogen zu werden.

Anwendung des Kaliumeisencyanürs als chlorometrisches Reagens statt der arsenigen Säure.

Die Instrumente und Manipulationen sind genau dieselben, wie bei der arsenigen Säure, daher werden wenige Worte hinreichen, das chlorometrische Verfahren mit Kaliumeisencyanür verständlich zu machen.

Die Auflösung wird zuerst so bereitet, dass sie ein, dem ihrigen gleiches Volumen der Normalauflösung des Chlors zersetzt. Nimmt man Kaliumeisencyanür, wie es im Handel vorkommt, so braucht man beinahe 35 Gramme, um ein Litre Auflösung zu machen.

Diese Auflösung von Kaliumeisencyanür hat keine, oder zum wenigsten nur eine sehr schwache Wirkung auf den Chlorkalk; macht man sie aber vor der Mischung sauer, so wirkt sie dann augenblicklich auf den Chlorkalk und nimmt eine gelbe Färbung an, die sie während der ganzen Operation, selbst nach der Sättigung beibehält. Um den genauen Sättigungspunct zu erkennen, setzt man zu der Salzlösung einen Tropfen Indigoauflösung, und nun nimmt diese augenblicklich eine schöne grüne Farbe an, die von der Mischung des Gelb und Blau herrührt. Diese Farbe wird allmählig schwach und geht wieder in Gelb über, nach Maassgabe der Indigo im Verlauf der Sättigung zerstört wird; aber ein neuer Tropfen Indigo macht sie wieder grün, bis sie endlich plötzlich verschwindet und augenblicklich in Gelb übergeht, wenn alles Kaliumeisencyanür zersetzt ist. Kurz, der Gang der Operation ist durchaus derselbe wie mit der Auflösung der arsenigen Säure. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Gehaltes der Chlorverbindung ist bei beiden dieselbe; und obschon der Punct, wo die Sättigung überschritten wird, nicht so in die Augen fallend ist wie mit der arsenigen Säure, so ist er doch sehr leicht auszumitteln.

Was ich über die beiden Verfahrungsweisen mit der Auflösung der arsenigen Säure gesagt habe, nämlich die Chlorauflösung zu der Arsenikauflösung zu setzen, oder umgekehrt, gilt genau auch von dem Kaliumeisencyanür, so dass ich es für überflüssig halte, hierüber noch etwas anzuführen.

Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Mittel.

Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von Kochsalz oder mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der bei Zusatz einer Chlor- oder Chlorkalkauflösung in einigen Augenblicken vollständig verschwindet und sich in Chlorid umwandelt, vorausgesetzt, dass in der Mischung hinlänglich freie Säure bleibt, um die Basis der Chlorverbindung zu sättigen. Es wird also zweckmässig sein, im Augenblicke des Versuchs zu der Auflösung des salpetersauren Quecksilbers etwas Salzsäure zu setzen, die den doppelten Zweck hat, die

Base der Chlorverbindung zu sättigen, und zur Niederschlagung des Quecksilbers als Chlorür beizutragen *).

Die Instrumente und Manipulationen sind genau dieselben, wie bei der arsenigen Säure und dem Kaliumeisencyanür. Nur hat das salpetersaure Quecksilber den ihm blos allein zukommenden Vorzug, dass man bei seiner Anwendung nicht des Indigos bedarf, um den Sättigungspunct zu erkennen. Denn derselbe wird genau durch den Moment angezeigt, wo der Niederschlag des Quecksilberchlorürs vollständig verschwindet, oder durch Zusatz eines einzigen Tropfens Chlorkalks noch zum Verschwinden gebracht werden kann.

In allen Fällen rathe ich, den Versuch in dem Fläschchen O, statt in dem Gefässe G zu machen, und das Fläschchen, nachdem es verstöpselt ist, von Zeit zu Zeit stark umzuschütteln; man erhält so etwas Chlor, welches entwichen sein würde, wenn man in dem Gefäss G den Versuch anstellte. Ich fand öfter bis fünf Grad Unterschied in dem Gehalt ein und derselben Chlorverbindung, wenn ich beide Verfahrungsweisen anwendete.

Bedient man sich eines Fläschchens, so kann man ohne Unterschied die Chlorverbindung in das salpetersaure Quecksilber giessen, oder umgekehrt; die in beiden Fällen gefundenen Gehalte sind dieselben, stellte man den Versuch aber in einem Gefäss mit weiter Mündung an, so würde ein Verlust an Chlor Statt finden, und der Gehalt des Chlorkalks könnte um mehr als $\frac{1}{10}$ zu gering ausfallen.

Ich muss hier in Betracht der Anwendung des salpetersauren Quecksilbers, als chlorometrisches Reagens, die Bemerkung machen, dass zuerst Herr **Balland** von **Toul** in einer den 7. Dec. 1829 an die Akademie der Wissenschaften gerichteten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht hat. Allein sein Verfahren war sehr ungenau, denn er schreibt vor, die Chlorkalkauflösung in ein Fussglas zu thun, und hierzu so lange salpetersaures Quecksilber zu setzen, bis sich ein Niederschlag

*) Da das salpetersaure Quecksilber hinreichend ist, um das Alkali der Chlorverbindung zu sättigen, so wird es besser sein, blos Kochsalz zuzusetzen; denn setzt man zu viel Salzsäure hinzu, so bildet sich Königswasser, und dadurch wird der Gehalt der Chlorverbindung sehr verändert.

bildete, der durch Schütteln nicht wieder verschwand. Da nun bei dieser Verfahrungsweise beträchtliche Irrthümer entstehen, so würde sie zur Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks nicht angewendet werden können.

Später, im Jahr 1831, schlug in den Annales de Chimie, vol. 46. p. 400, Herr Marozeau die Anwendung des salpetersauren Quecksilbers wieder vor, allein ohne den eben beschriebenen wichtigen Uebelstand, da er vorschrieb, die Chlorkalkauflösung in das salpetersaure Quecksilber zu giessen. Diese Abänderung machte die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Mittel passend, und nur dass seine Anwendung nicht hinlänglich genau beschrieben war, lässt erklären, warum es bis jetzt in Vergessenheit geblieben ist. Einige Fabricanten haben indessen die Probe damit gemacht, sind aber bald davon wieder abgegangen, weil sie sich desselben nicht zweckmässig zu bedienen wussten. Man darf sich darüber nicht wundern, denn in der Praxis reichen oft die geringfügigsten Uebelstände, anscheinend ohne Wichtigkeit, hin, die Einführung eines Verfahrens zu verhindern, wenn gleich sehr unbedeutende Abänderungen den Erfolg vergewissern können.

Die Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyduls geschieht ohne alle Schwierigkeiten. Man wiegt nämlich 18,124 Gr. Quecksilber ab, löst sie kalt in ungefähr 200 Cubikcentimeter Salpetersäure von 22° B. auf, und verdünnt sie, wenn alles aufgelöst ist, so weit mit Wasser, bis sie einen Litre ausmachen. War hierbei nicht die geringste Menge Quecksilber verloren gegangen, so ist die Flüssigkeit gleich ihrem Gehalte nach bestimmt; in allen Fällen jedoch wird es nothwendig sein, vor der Anwendung den Gehalt noch einmal zu bestimmen. Aus diesem Grunde ziehe ich es vor, eine Quecksilberauflösung ohne ängstliche Vorsicht zu machen, und nachher erst den Gehalt derselben zu bestimmen. Es trägt in der That in diesem Falle wenig aus, ob die Auflösung salpetersaures Quecksilberoxyd enthalte, oder nicht; dieses Salz hat keinen Einfluss auf den Versuch, und kann den Gehalt des Chlorkalks nicht verändern, obschon Herr Marozeau das Gegentheil behauptet hat.

Betrachtungen über die drei beschriebenen chlorometrischen Methoden.

Ich habe schon angeführt, dass diese 3 Methoden durchaus einander ähnlich sind, indessen stehe ich nicht an, der Anwendung der arsenigen Säure den Vorzug zu geben.

Jede dieser drei Flüssigkeiten hat eine hinreichende Beständigkeit. Denn wurde eine Auflösung von arseniger Säure länger als 6 Monate mit reinem Sauerstoff in Berührung gelassen, so hatte sie nur eine höchst unbedeutende Menge davon absorbirt. Bei atmosphärischer Luft ist die Absorption noch geringer. Man kann übrigens, um auch die geringste Ursache einer Veränderung zu vermeiden, die arsenikalische Flüssigkeit nach Bestimmung ihres Gehalts, in mehrere Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln von einem halben Litre Capacität thun, sie damit ganz anfüllen, und mit ihrem mit Talg bestrichenen Stöpsel verschliessen. Ein Fläschchen von einem halben Litre reicht für 50 Versuche aus.

Das Kaliumeisencyanür scheint vorzüglich im festen Zustande nicht der geringsten Veränderung fähig zu sein, und nichts hindert, es nach Bestimmung des Gehalts, in diesem Zustande als Pulver in verschlossenen Fläschchen aufzubewahren, man kann es selbst in Päckchen für einen Litre Auflösung vertheilen.

Was das salpetersaure Quecksilberoxydul anlangt, so scheint es sich mit der Zeit verändern zu können, allein nur sehr langsam, und ohne jemals die Genauigkeit der Prüfung schwankend zu machen, wenn man es nach Bestimmung des Gehalts, in fest verschlossene Fläschchen von einem halben Litre Capacität vertheilt.

In Bezug auf die schnelle Beendigung der Prüfung hat die schwach blau mit Indigo gefärbte Auflösung der arsenigen Säure den Vorzug. Im Augenblicke selbst, wo die Operation zu Ende ist, entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig und wird wie Wasser.

Bei dem Kaliumeisencyanür kündigt sich das Ende der Operation durch eine etwas weniger genau, durch den Uebergang der grünen zur gelben Färbung an, allein bei schon nur geringer Geschicklichkeit kann man hierin keinen merklichen Irrthum begehen.

Bei dem salpetersauren Quecksilber kündigt sich das Ende

der Operation durchs Verschwinden des Niederschlags von Quecksilberchlorür an, ohne dass man dabei seine Zuflucht zum Indigo zu nehmen brauchte. Wiewohl dieser Punct nicht so genau bestimmt ist, wie bei der arsenikalischen Auflösung, so ist er es doch hinlänglich, um einen Einwurf gegen dieses Verfahren nicht zuzulassen. Ob die Chlorverbindung schwefelsaure Salze enthält, oder nicht, thut wenig zur Sache; das schwefelsaure Quecksilber wird eben so wohl zersetzt, wie das Chlorür und in Chlorid umgewandelt.

Die Verdünnung des Chlorkalks verändert die Genauigkeit der Probe nicht. Bei einem Chlorkalk, dessen Gehalt 100° war, erhielt ich genau dasselbe Resultat, nachdem ich ihn mit seinem vierfachen Volumen Wasser verdünnt hatte; der Gehalt betrug da nämlich 20°. Eben so wenig hat man auch einen merklichen Unterschied zwischen dem Kaliumeisencyanür und dem salpetersauren Quecksilber bemerkt.

Prüfung der Manganoxyde.

Die Prüfung der Manganoxyde hängt genau mit der des Chlorkalks zusammen; sie ist übrigens so wichtig, dass es mir nöthig schien, hier die Art und Weise des Verfahrens, nebst den nöthigen Details anzugeben.

Die Methode, die mir am besten gelungen, und die auch zu gleicher Zeit die einfachste ist, besteht darin, das Chlor aufzufangen, welches ein bestimmtes Gewicht Manganoxyd liefern kann, und es durch eins der vorher angeführten chlorometrischen Mittel zu messen. Da aber die Apparate einen grossen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate haben, und da ein Verfahren in den Künsten nur dann Eingang findet, wenn es leicht auszuführen ist, so habe ich mir vorgenommen, diese doppelte Bedingung, Einfachheit und Genauigkeit, zu erfüllen.

Nimmt man an, das Manganhyperoxyd wäre vollkommen rein, so würden 3,980 Gr. hinreichen, um bei ihrer Behandlung mit Salzsäure ein Litre trocknes Chlor bei 0° Temperatur und 0^{m},760 Barometerstand zu liefern. Würde dieses Chlor in einer Kaliauflösung aufgefangen, und nachher bis auf das Volumen eines Litre verdünnt, so würde man eine Normalchlorverbindung von 100° erhalten. Ein gleiches Gewicht eines andern Manganoxyds würde, auf gleiche Weise behandelt, eine Chlor-

verbindung geben, deren Gehalt genau dem des Manganoxy
entsprechen würde. Es sei dieser Gehalt 50^{0}, so heisst die
das dem Versuche unterworfene Mangan hat bei gleichem G
wichte nur halb so viel Chlor geliefert, als das reine Mang
und man würde, wo ein Gewicht P dieses letztern nöthig wä
von dem an andern das Gewicht $P \frac{100}{50}$ brauchen, um diese
Menge Chlor zu erhalten.

Herr Robiquet hat im Dictionnaire technologique die A
parate beschrieben, die ich zu diesen Versuchen anwende
allein ich habe sie seitdem vervollkommnet. Statt einer lang
und sehr gebogenen Röhre von ziemlich grossem Durchmess
in welcher ich das Chlor mittelst Kalkmilch oder einer Kalia
lösung auffing, bediene ich mich jetzt eines Kolbens, S, v
ungefähr einem halben Litre Capacität, mit langem und ziemli
weitem Halse. Folgendes ist die Beschreibung des ganzen A
parats:

t (Tab. 1) ist ein kleiner Kolben von ungefähr 5 Cen
meter Durchmesser, und dient zur Aufnahme des Manganoxy
das man mit Salzsäure behandeln will. Er wird über ein
kleinen Kohlenofen, oder über einer Oel- oder Alkohollam
erhitzt. In letzterem Falle darf der Kolben nicht unmittel
dem freien Feuer ausgesetzt sein, sondern muss auf einer kl
nen Schale von Eisenblech stehen, welche oben aufgebogen i
und die Hitze auffängt und zerstreut.

u, eine Röhre von kleinem Durchmesser, so viel wie mö
lich gebogen, ohne dass jedoch diese Biegung sie hindert,
den Kolben S zu gehen; sie ist auf dem kleinen Kolben t m
telst eines Korkpfropfens befestigt, dessen Poren mit ein
Kitt aus Mehlkleister und einem Teig aus Mandeln verst
sind. An seinem obern Ende ist der Kork konisch ausgehö
hier hinein thut man weiches Wachs und schmilzt es, und
ist kein Entweichen des Gases zwischen der Röhre und d
Propfen mehr möglich.

S, ein Kolben von einem halben Litre Capacität ungefä
derselbe ist bis obenhinauf mit einer Kali- oder Natronauflösu
gefüllt, welche 200^{0} des Alkalimeters enthält, d. h. etwas m
als das Doppelte, um eine neutrale Chlorverbindung zu bild
denn ein Litre Chlor entspricht nur 88^{0} des Alkalimeters.

T, eine Röhre, die bis an den Punct i 25 Cubikcentimeter st, und dazu dient, die Salzsäure zur Auflösung des Mannoxyds abzumessen.

Verfahren.

Man wiegt auf einem kleinen viereckigen Papier 3,980 Gr. angan ab, das eine mittlere Probe ist, pülvert es fein und sst es durch das zusammengerollte Papier in den Hals des olbens herunter fallen; hält man den Kolben gerade, so fällt s Oxyd mittelst einiger kleinen Erschütterungen herab, und bleibt kaum etwas auf dem Papier zurück, und hat es nur n Mal dazu gedient, so bleiben keine neuen Mengen mehr rauf haften. Man kann auch das Oxyd gerade in den Kolen mittelst eines Trichters schütten, der eine so weite Oeffng hat, als es nur der Hals des Kolbens zulässt. Hieraut man 25 Cubikcentimeter rauchende Salzsäure in den Kolen, und befestigt nun daran sogleich den schon in dem Kolen eingepassten Propfen der Röhre u. Das Chlor fängt alsald an sich zu entbinden, und treibt die Luft aus dem kleien Kolben vor sich her, welche sich in dem obern Theile des rossen, als Recipienten dienenden Kolbens sammelt. Da diese uft die Kaliauflösung verdrängt und in die Höhe zu treten wingt, so könnte letztere leicht aus dem Kolben heraussteien, wenn man nicht die Vorsicht anwendete, durch in die öherichten des Apparats, die Luft von Zeit zu Zeit herauszueiben, jedoch muss man vorher die alkalische Lösung umeschüttelt haben, um alle Spuren von Chlor, welche in der uft geblieben sein könnten, absorbiren zu lassen. Diese Opetion bietet wegen der Kleinheit und Beweglichkeit des Appats keine Schwierigkeiten dar; allein auch diesem kleinen ebelstande kann man ausweichen, wenn man den Kolben klein genug nimmt, dass die von dem Chlor ausgetriebee Luft noch in dem Recipienten S Raum genug hat, ohne ie Flüssigkeit herauszutreiben. Man beschleunigt nun diess ntbinden des Chlors durch allmähliges Erhitzen des Kolbens, is die Flüssigkeit endlich vollkommen siedet. Der gebildete ampf treibt alles Chlor aus, und wenn man mit der Hand ühlt, dass die Leitungsröhre bis an den Ort, wo sie in die lkalische Flüssigkeit taucht, erhitzt ist, stellt man die Ope-

ration ein, zieht die Röhre aus der Flüssigkeit, und nimmt den Kolben S ab, um die Absorption zu vermeiden. Die Auflösung der Chlorverbindung wird nun in das, einen Litre haltende Gefäss Q gegossen, der Kolben mehrere Mal mit Wasser ausgespühlt, das man mit jener Auflösung vereinigt, und dann, wenn man das Volumen bis auf einen Litre vermehrt hat, das Ganze umgeschüttelt. Es ist nun weiter nichts übrig, als den Gehalt der Chlorauflösung auf die beschriebene Weise zu bestimmen.

Will man aber den Werth eines Manganoxyds bestimmen, so reicht es nicht hin, die Menge Chlor zu kennen, die es giebt, sondern man muss auch noch den Verlust an Salzsäure bestimmen. Bei reinem Manganoxyd z. B. wird die Hälfte der angewendeten Säure in Chlor verwandelt. War das Oxyd auf der Oxydationsstufe von $1\frac{1}{2}$, so werden von 3 Theilen Säure nur einer in Chlor umgewandelt. Enthält endlich das Mangan Eisen oder Baryt, so werden diese fremden Körper eine ihrer Menge entsprechende Quantität Salzsäure neutralisiren.

Es bietet keine Schwierigkeiten dar, die Menge der angewendeten Salzsäure in Bezug auf die des erhaltenen Chlors auszumitteln.

Denn um 3,980 Gr. reines Manganoxyd, welche 1 Litre Chlor geben, aufzulösen, ist eine Menge Salzsäure nöthig, die gerade 175,72 Acidimetergraden entspricht. Die Hälfte dieser Säure 87,86 würde das Manganoxydul sättigen, und die andere Hälfte würde zu 100 Graden Chlor verwendet werden. Diess ist die geringste Menge Säure, die angewendet werden kann. Es fragt sich jetzt, ob, wenn eine bestimmte Menge Salzsäure gegeben ist, man sie durch Behandlung mit einem Ueberschuss von reinem Manganoxyd ohne Verlust in Chlor umwandeln kann, d. h. ob man 100 Grade Chlor von 175,72 Acidimetergraden Salzsäure erhalten wird. Ich habe den Versuch hierüber gemacht, und das erhaltene Resultat wich kaum um $\frac{5}{100}$ davon ab. Denn wurden 25 Cubikcentimeter Salzsäure, welche 285,7 Alkalimetergraden entsprechen, mit 8 Grammen Manganoxyd behandelt, so erhielt ich 1 Litre Chlorauflösung von einem Gehalt von 152°,1 welche 267,27° Säure entsprechen. Durch den Versuch fand ich, dass 15° kohlensaures Natron erforderlich waren, die Manganauflösung so weit zu sättigen, bis der durch dieses Salz gebildete Niederschlag

h nicht mehr auflöste. Es waren also von der Säure 75° zersetzt geblieben, welche zu 267°,27 addirt, 282°,27 gen. 285°,7 waren zu dem Versuche angewendet worden, so fehlten 2°,43, und diess ist weniger als 1/5 der angewenten Menge. Der Versuch beweist also, dass von 285°,7 äure, 15 waren, welche ungeachtet der Gegenwart des Mananoxyds nicht in Chlor umgewandelt wurden; diess macht einahe 5 p. C.

Um nun die Menge Salzsäure bei der Behandlung der verchiedenen Manganoxyde zu bestimmen, nahm ich 3,98 Gr. on jedem, und löste sie in 25 Cubikcentimeter Salzsäure, welhe 250°,2 entsprechen. Ich überzeugte mich auch, dass das Eisenchlorid nicht durch das Manganhyperoxyd zersetzt wird, veshalb man auch, wenn die Auflösung mit, dem Gehalte nach estimmten kohlensaurem Natron so weit gesättigt wird, bis der iederschlag anfängt, nicht mehr zu verschwinden, in der hat alle Säure hat, welche in der Flüssigkeit geblieben war.

Deutsches Mangan in krystallinischen Massen.

Erhaltenes Chlor	95°,2 =	167°,3 Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung		79°,0
Also Verlust, od. verschwund. Säure		3°,9
		250°,2.

Mangan von Mayenne.

Löst sich sehr leicht in Salzsäure, und giebt mit sc wesaurem Natron eine schwache Trübung.

Erhaltenes Chlor	52°,5 =	92°,2 Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung		127°,0
Verlust oder verschwunden . .		31°,0
		250°,2.

Mangan aus Burgund.

Erhaltenes Chlor	68°,5 =	120°,4 Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung		103°,0
Verlust oder verschwunden . .		26°,8
		250°,2.

Mangan von Dordogne.

Baryt- und eisenhaltig.

Erhaltenes Chlor	68°,1 =	119°,7 Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung		103°,0
Verlust oder verschwunden . .		27°,5
		250°,0.

Mangan von Cher.

Ist sehr wenig eisenhaltig, giebt eine grünliche Auflösung und einen sandigen Rückstand.

Chlor . . . . 53⁰,5 =	94⁰, Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung	147⁰,0
Verlust oder verschwunden . .	9⁰,2
	250⁰,2.

Mangan aus England.

Erhaltenes Chlor . . . . . 87⁰,9 =	154⁰,4 Säure
Kohlensaures Natron zur Sättigung	82⁰,0
Verlust oder verschwunden . .	13⁰,8
	250⁰,2.

Der Fundort dieser verschiedenen Manganoxyde war mir nicht vollkommen bekannt; die Proben davon sind übrigens auch sehr verschieden. Auch hatte ich blos die Absicht, Beispiele über die Art und Weise anzuführen, wie man bei Bestimmung des Gehalts der Manganoxyde hinsichtlich ihrer Anwendung zur Bereitung des Chlors verfährt. Fremde Körper und der Oxydationsgrad haben keinen Einfluss. Aus dem Versuche findet man die Menge Chlor, welche erhalten werden kann, und den Verlust an Salzsäure; diess sind die beiden einzigen Elemente zur Berechnung des Preises, zu welchem das Chlor zu stehen kommt. Wenn also das Manganoxyd von Chlor, welches nicht mehr als 53⁰,5 Chlor anstatt 100⁰ giebt, vollkommen rein gewesen wäre, nach Maassgabe der Vermehrung der durch die fremden Substanzen, welche grösstentheils Sand sind, verursachten Transportkosten, und des Uebelstandes, den dieselben in den Apparaten verursachen, so würde es mit geringerem Verluste an Salzsäure angewendet worden sein, als die Manganerze von Mayenne und Burgund.

Das eben beschriebene Verfahren, den Gehalt eines Manganoxydes zu bestimmen, scheint mir höchst einfach und zweckmässig, da es sehr genau mit den chlorometrischen Verfahrungsweisen zusammenhängt, allein man kann mit gleicher Genauigkeit auch das anwenden, welches oben beschrieben ist. Ich hatte erst geglaubt, noch ein anderes sehr einfaches Verfahren mit anführen zu können, welches darin bestanden haben würde, die Menge Sauerstoff in einem Manganoxyd durch die Quantität Kupfer zu bestimmen, welche sich bei Anwesen-

heit dieses Mangans in verdünnter Schwefelsäure gelöst hätte, allein ich musste hierauf Verzicht leisten, nachdem ich gefunden hatte, dass das Eisenoxyd, ebenso wie die Manganoxyde, die Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure begünstiget.

Wichtige Beobachtung über die Salzsäure.

Für alle hier angeführten Versuche ist es wesentlich, dass die Salzsäure rein, oder wenigstens frei von schwefliger Säure sei; denn diese Säure zerstört das Chlor, und würde dadurch einen, der Menge des zerstörten Chlors entsprechenden Verlust herbeiführen. Die käufliche Salzsäure enthält solche beinahe mmer, und bisweilen in beträchtlicher Menge. Ihre Gegenvart und Menge erkennt man mittelst einer, dem Gehalte ach bestimmten Chlorverbindung, die man in ein Maass mit ndigo schwach blau gefärbte Salzsäure giesst; hierauf operirt an ganz so, als wenn man den Gehalt einer Auflösung von rseniger Säure bestimmen wollte. Die schweflige Säure wird erst zersetzt, und die blaue Farbe verschwindet nur in dem ugenblicke, wo das Chlor im Ueberschuss vorhanden ist. Vird durch den ersten Tropfen der Chlorverbindung die der alzsäure ertheilte blaue Färbung zum Verschwinden gebracht, enthält diese Säure keine schweflige Säure. Bedarf sie dagegen 6°, so enthält die Salzsäure schweflige Säure und beihe 6 p. C. ihres Volumens, denn ein Volumen schwefligsaus Gas entspricht merklich nahe einem Volumen Chlor. Hierch kann man sich leicht der schwefligen Säure entledigen, enn man ein zweckmässiges Volumen einer Chlorverbindung setzt; da letzteres aber verdünnt ist, und man die Salzsäure hwächer machen würde, so wird es vorzuziehen sein, eine eine Menge Salzsäure in einen Kolben zu thun und gelinde t Manganoxyd zu erhitzen. Das sich entbindende Chlor wird ittelst einer Röhre so lange in Salzsäure aufgefangen, bis alle hweflige Säure zersetzt ist. Diese Salzsäure ist frei von hwefliger Säure, wenn ein Tropfen einer Chlorverbindung genblicklich die ihr mittelst Indigos gegebene blaue Färbung rstört, und sie ist frei von Chlor, wenn sie dieselbe Farbe cht angreift.

II.

Ueber das Jod.

Auszug aus einer Preisschrift
von

James Inglis M. D.

(Aus the London and Edinburgh phil. Magaz. third series Decemb. 1835. No. 42. p. 441. u. Jan. 1836. No. 48. p. 12. März 1836. S. 191.)

Alle, die über das Jod geschrieben haben, von dem Entdecker desselben an bis herab auf die neuesten Zeiten, haben dasselbe als einen Nichtleiter der Elektricität betrachtet; wogegen Herr Kemp von Edinburgh vor zwei Jahren überzeugend dargethan hat, dass diese Meinung irrig sei. Ich habe auch gefunden, dass, wenn man Jod in vollkommen trocknem Zustande schmelzt, es ein Leiter wird. Man hat nur nöthig das Jod in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre zu schmelzen, in jedes Ende einen Platindraht hermetisch einzukitten und beide inwendig mit einander vermittelst des geschmolzenen Jods zu verbinden. Wird einer derselben an das Ende einer galvanischen Batterie befestigt, und der andere in Wasser getaucht, so wird das Wasser sogleich nach Schliessung des galvanischen Kreises zersetzt *).

Wir sollten niemals irgend eine Substanz einen Nichtleiter nennen, bis mit ihr erst Versuche in demjenigen Zustande angestellt worden sind, in dem seine Theilchen in ganz nahe Berührung kommen. Denn die besten Leiter hören im granulirten Zustande auf Elektricität zu leiten, und sogar Aluminium wird in seinem geschmolzenen Zustande ein Leiter derselben **).

Das Jod theilt dem Wasser eine entschiedene braune Farbe mit, und Herr Ampère fand, dass diese Farbe nach der Wirkung des Sonnenlichtes auf dieselbe verschwand. Gay-Lussac fand, dass in dieser entfärbten Flüssigkeit sowohl Hydriod-

*) Aus dieser Angabe geht nicht ganz deutlich hervor, ob der Versuch gemacht wurde, während das Jod die flüssige Form beibehielt, oder als es durch Abkühlung den dichten, festen Zustand angenommen hatte. Vielleicht wird Dr. Jnglis noch die erforderliche Nachricht darüber ertheilen, da sie hierbei einige Wichtigkeit haben kann. (Ohne Zweifel ist nur von geschmolzenem die Rede. Herausg.)

**) Anton Tod Thomson's Therapeutik B. 1. S. 139.

als Jodsäure vorhanden sei, so dass Chlorauflösung die braune Farbe wieder hervorbrachte; er glaubt aber nicht, dass diese Wirkung des Jods auf Wasser vom Sonnenlichte abhängig sei. Er misst die Beraubung der Farbe dem Verdampfen des Jods bei, das von der beim Hinzusetzen des Jods *) sich bildenden Hydriodsäure aufgelöst erhalten wird. Ich fand, dass es der Farbe beraubt wurde, während die Flasche, worin sich die Auflösung befand, fest zugestopft war, so dass das Verdampfen des Jods nicht die Ursache dieser Veränderung sein konnte. Ich fand aber auch, dass eine Auflösung von Jod in Wasser eine lange Zeit (ich liess es achtzehn Monate hindurch geschehn) der vollen Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden kann, ohne eine Veränderung der Farbe zu erleiden. Man hat blos nöthig keine Luft zuzulassen, denn, wenn ich, statt die Flasche mit der Auflösung anzufüllen, sie blos halb voll machte, so dass die andere Hälfte mit atmosphärischer Luft angefüllt war, dann wurde die Farbe in einer sehr kurzen Zeit zerstört. Diess rührt nicht von der Verflüchtigung des Jods her, denn man konnte an den Seiten der obern Hälfte der Flasche keine bemerken, noch konnte die ursprüngliche Farbe durch Schütteln der Flasche wieder hergestellt werden, was geschehen sein würde, wäre Jod vorhanden gewesen. Ich war nicht gehörig in den Stand gesetzt, um mich davon zu überzeugen, ob Stickstoff in der obern Hälfte der Flasche zurückblieb, da aber Luft nothwendig zu sein scheint, so ist es höchst wahrscheinlich. Denn angenommen, dass drei Atome Wasser zersetzt wurden, so würden daraus drei Atome Hydriodsäure entstehn, während zwei Atome Sauerstoff an der Luft sich mit den drei Atomen zersetzten Wassers verbinden könnten, und ein Atom Jodsäure entstehen würde.

So lässt sich die Anwesenheit dieser beiden Säuren erklären.

Ziemlich gute und regelmässige oktaëdrische Jodkrystalle kann man zuweilen in den Schwefel eingehüllt finden, der während der Bildung von Hydriodsäure vermittelst des Durchleiters von Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendirtes Jod abgesetzt worden war. Und sehr grosse Aggregate von Krystallen, welche die Gestalt von Farrenkraut haben, fast zwei Zoll in der Länge, erhielt ich beim Sättigen einer heissen Auflösung

*) Annales de chimie vol. XCI. S. 155. Berzelius's Lehrbuch.

in Alkohol mit einer grossen Menge Jod. Nach erfolgter Abkühlung zeigte sich eine glänzende grosse Krystallisation.

Wird Chlorgas durch eine starkgesättigte Auflösung des Jods in Alkohol geleitet, so ändert sich die dunkle Farbe in Strohgelb um, und es findet ein weisser Niederschlag Statt, den ich Anfangs für Jodsäure hielt. Dieser Niederschlag aber ist beständiger, zerschmilzt in feuchter atmosphärischer Luft nicht, auch ist er nicht im geringsten in Wasser auflöslich, und unterscheidet sich dadurch von Jodsäure. Wird zu dieser gelben Flüssigkeit Salpetersäure hinzugesetzt, so findet Anfangs keine Veränderung Statt; in einer kurzen Zeit aber bemerkt man eine beträchtliche Reaction, es erzeugt sich Hitze und heftiges Aufbrausen erfolgt. Zugleich verflüchtigt sich Jod und wird in der ganzen Flüssigkeit in Krystallen abgesetzt. Schwefelsäure zersetzt sie sogleich, wobei Jod frei wird. Ammoniak schlägt in ihrer wässerigen Auflösung sogleich den braunen detonirenden Jodstickstoff nieder. Phosphor zerschmilzt schnell, wenn er mit ihr in Berührung kommt, und die Flüssigkeit nimmt die dunkle Jodfarbe an. Eine Auflösung von Kali in Alkohol fällt einen weissen Niederschlag, der etwas blassroth aussieht, und die Flüssigkeit nimmt sowohl den Geschmack als Geruch von Jodkohlenstoff an.

Herrn Connel's Verfahren, Krystalle der Jodsäure zu erhalten, ist auf jeden Fall das beste und giebt, wenn man es zwei oder drei Wochen fortsetzt, endlich schöne grosse Krystalle *). Nach Bonsdorff kann man durch Brasilienholztinctur die Gegenwart der Jodsäure erkennen, indem sie mit Jod eine schmuzig gelbe Farbe annimmt, die unverändert bleibt.

Sementini bezeichnete mit dem Namen jodiger Säure eine Verbindung aus Sauerstoff und Jod, die er durch Einwirkung von Hitze auf eine Mischung eines Ueberschusses von chlorsaurem Kali und Jod erhielt. In einem Briefe aber vom 20. April 1833 **) an Herrn E. Daniell scheint er diese Zusammensetzung als ein Jodoxyd anzusehen, und glaubt, dass

*) Eine Nachricht über Herrn Connel's Verfahren findet man im Phil. Mag. and Annals N. 5. vol. X. S. 235.

**) Herrn Sementini's Brief erschien im Lond. and Edinb. Phil. Mag. vol. IV. S. 392.

durch Vermischung derselben mit Jodsäure eine eigentlich sogenannte jodige Säure entstehe. Diese letztere ist eine bernsteinfarbige Flüssigkeit und ist in bestimmten Verhältnissen gebildet. Meine Versuche lassen mich glauben, dass letztere Meinung die richtige sei; meine jodige Säure aber ist fest, während beide vorige Verbindungen flüssig sind. Ich befolgte aufs pünctlichste die von Herrn Sementini zur Bildung seiner ersten jodigen Säure gegebenen Anweisungen. Ich nahm das Salz im Ueberschusse, und nach Anwendung der Hitze zeigte sich bald eine dichte Wolke von weissem Dampf, die sich im Recipienten in weisse Flocken verdichtete. Bald darauf zeigten sich die dunklern Dämpfe der jodigen Säure, die sich auch verdichteten, niederträufelten und einige Zeit auf dem Boden des Gefässes flüssig blieben. Ich goss etwas davon in eine kleine Phiole, und bald nachher gerann es in eine feste Masse. Sie schmolz bei einer sehr niedrigen Temperatur, und es dauerte lange, ehe sie wieder fest wurde. Nur erst, als sie mehrere Tage in einer wohl verstopften Flasche gestanden hatte, fand Krystallisation Statt.

Hält man das Präparat zwischen das Auge und Licht, so sieht man die kleinen aber regelmässigen Krystalle jodiger Säure von einer röthlichbraunen Farbe. Wird Alkohol zu einem Theile derselben zugesetzt, so entsteht eine bernsteinfarbige Auflösung und es wird zugleich Jodsäure niedergeschlagen. Daraus vermuthete ich Anfangs, dass bei diesem Processe zwei Zusammensetzungen gebildet würden, und dass beide fest wären; eine von dunkler Bernsteinfarbe, die eine grosse Verwandtschaft zum Wasser habe, und in demselben, so wie im Alkohol, auflöslich sei, während die andere, nämlich die Jodsäure, in letzterem unauflöslich sei, und deshalb niedergeschlagen wurde. Indessen bin ich, seitdem ich Sementini's letzten Brief gelesen habe, der Meinung, dass die eben beschriebene feste jodige Säure das Resultat der Vereinigung von Jodsäure und einem Jodoxyde, und dass sie mit seiner letzten jodigen Säure identisch, nur concentrirter sei. Der Grund, dass Sementini's Resultat abwich, liegt darin, dass er bei der seinigen nicht den Zutritt der Luft hinderte, und dass sie ausserordentlich zerfliesslich ist, sie zog Feuchtigkeit an, und er sahe sie daher blos in ihrer flüssigen Form, während aus dem sich jetzt in

Dr. Hope's Besitze befindlichen Präparate erhellt, dass sie fest ist, eine etwas nadelförmige krystallinische Form hat, durch Hitze ausserordentlich leicht schmelzbar ist und schnell Feuchtigkeit anzieht. Wird diese Säure und Alkohol zusammen destillirt, so geht ein bernsteinfarbiger Jodäther von einem eigenthümlichen Geruche über. Wird auf den Rückstand in der Retorte vermittelst Hitze noch weiter gewirkt, so wird er zersetzt, weisse Dämpfe entweichen und Jod bleibt zurück, das sich nach erfolgter Abkühlung krystallisirt.

Ausser den zwei von den Chemikern bereits angenommenen Chloriden hat Herr Kann von Dublin ein drittes beschrieben, welches noch nicht in einem isolirten Zustande erhalten worden ist; und ich denke, man kann wohl noch ein viertes hinzufügen, denn in allen Fällen, wenn ich Chlor in vollkommen trocknem Zustande mit Jod, welches auch von Feuchtigkeit frei war, in Berührung brachte, fand ich, dass beständig die erste Stufe bei dem Processe das Schmelzen des Jods war. Was ist diess nun anders als eine Veränderung in der Form beider Grundstoffe? Ihre Charaktere werden verändert, sie haben jetzt einen neuen Zustand angenommen, und was gehört denn mehr dazu, um eine chemische Zusammensetzung zu bilden? Da diess der niedrigste Grad der Chlorverbindung ist, so kann die dunkle, flüssige Zusammensetzung ein Subchlorid des Jods genannt werden. So wie die Wirkung vor sich geht, wird noch mehr Chlor absorbirt, und Gay-Lussac's dunkle, röthlichbraune Zusammensetzung wird gebildet, die das Anderthalbchlorid genannt werden kann; und endlich entsteht das Superchlorid oder Davy's Chloridsäure, von einer orangegelben Farbe.

Wird Jod zu Schwefelchlorid hinzugesetzt, so bildet sich eine Zusammensetzung, die viele Eigenschaft mit Brom gemein hat. Dieses künstliche Brom wird durch Galvanismus zersetzt, während das wirkliche Element es nicht wird. Wir wissen gewiss, dass in den Gewässern des Oceans seit undenklichen Zeiten diese drei Principien, Chlor, Schwefel, Jod, im Ueberflusse vorhanden gewesen sind; sollte also nicht die langsame und lange dauernde Wirkung dieser auf einander in ihrem Entstehungsmomente die unzersetzbare Natur des natürlichen Broms erklären?

Herr Kemp entdeckte einen sehr schönen Process, um

Schwefelwasserstoff flüssig zu machen. Er fand, dass, wenn trockner Wasserstoffschwefel in eine enge Glasröhre eingeschlossen wird, derselbe sich langsam in flüssigen Schwefelwasserstoff und Schwefel in Krystallen zersetzt. Wurde zuvor in das Ende der Röhre trocknes Jod hinein gebracht, alsdann löst der Schwefelwasserstoff, wenn er auf dasselbe übergeht, es schnell auf, und eine dunkelgelblich braunfarbige Flüssigkeit entsteht. Wird jetzt zu dieser eine so geringe Menge Wasser als möglich hinzugesetzt (was vermittelst einer eigenthümlichen Krümmung der Röhre bewerkstelligt wird), so findet sogleich Reaction Statt, es wird Schwefel abgesetzt und es entsteht Hydriodsäure in einem höchst verdichteten und im flüssigen Zustande. Es braucht blos eine Spur Wasser vorhanden zu sein, um die Zersetzung der erstern braunen Zusammensetzung zu beginnen, die ich für Jodschwefelwasserstoff halte. Denn wenn diese ein Mal beginnt, so geht sie bis zu einiger Ausdehnung weiter fort, und die flüssige gebildete Hydriodsäure kann beinahe wasserfrei genannt werden. Sie geräth wie andere condensirte Gase durch die Hitze der Hand ins Sieden, ist von gelblicher Farbe, und gleicht einigermaassen dem flüssig gemachten Chlor.

Herr Courtois bildete bald nach seiner Entdeckung des Jods das schwarze pulverige Stickstoffjodid durch die Wirkung des Jods auf wasserhaltiges Ammoniak. Gay-Lussac beschrieb zunächst eine andere Zusammensetzung von trocknem Ammoniakgase und Jod, die er Ammoniakjodür nannte, die aber vielmehr ein hydriodsaures Salz eines Stickstoffjodids genannt werden könnte. Wird diese Zusammensetzung in Wasser geworfen, so findet Zersetzung Statt, man findet Hydriodsäure im Wasser und das schwarze Stickstoffjodid wird niedergeschlagen; so dass, wenn wir es für ein hydriodsaures Salz halten, wir alsdann nicht annehmen können, dass Hydriodsäure und Stickstoffjodid sich im Augenblicke der Auflösung bilden, sondern dass sie fertig gebildet in der Zusammensetzung bestehen, und dass in Folge der grössern Verwandtschaft, welche Hydriodsäure zum Wasser als zum Jod hat, sie sich trennen, und das Jodid niedergeschlagen wird, während die Säure in Auflösung bleibt, wie ich fand, dass es häufig geschehen

war bei Versuchen mit den noch zu beschreibenden Doppeljodiden.

Wenn, anstatt Jod allein mit Ammoniakwasser zu gebrauchen, gleiche Theile einer starken Jodtinctur und von Ammoniak hinzugesetzt wurden, alsdann fand ich, dass anstatt des dunkeln detonirenden Jodürs ein Kohlenstoffjodid sich bildete, ähnlich dem, welches durch die Jodtinctur und die Auflösung des Kalis in Alkohol gebildet wird. Das Kohlenstoffüberjodid wird vermittelst dieses Processes in ziemlich grossen Tafeln erhalten. 1 Aequivalent Ammoniak + 1 Alkohol + 6 Jod geben 1 Atom Stickstoffgas (welches sich entwickelt und in dem obern Theile des Gefässes sich ansammelt), 1 Atom Wasser, 2 Atom Kohlenstoffjodid und 3 Atom Hydriodsäure, welche letztere sich mit dem Ueberschusse des in Auflösung zurückbleibenden Ammoniaks vereinigt. Ihre Gegenwart wird durch Zusatz von Quecksilberchlorid und ein wenig Salzsäure, um den Ueberschuss von Ammoniak zu sättigen, welcher das rothe Quecksilberjodid, das niedergeschlagen wird, wieder auflösen könnte, angezeigt.

Das schwarze detonirende dreifache Stickstoffjodid wird beinahe von jeder Substanz zersetzt. Oele und fettige Substanzen bewirken keine Detonation, wie diess mit ihnen bei dem Stickstoffchlorid geschieht. Die starken Mineralsäuren explodiren alle damit, wenn es sich in einem vollkommen trocknen Zustande befindet.

Ich liess Ammoniakwasser mehrere Wochen lang über dem Stickstoffjodid, in dem keine Spur von freiem Jod vorhanden war, stehen; das Jodid wurde zersetzt, fast die Hälfte des Gefässes, in dem ich es hatte, wurde mit Stickstoff gefüllt, und kleine krystallinische Puncte schwammen auf der Flüssigkeit, während man zugleich einen gelblichen Absatz am Boden sah. Lässt man Alkohol in Berührung mit dem Jod stehen, so zersetzt er dasselbe. Es entwickelt sich Stickstoff, die Flüssigkeit bekommt eine dunkelrothe Farbe und es bildet sich Kohlenstoffjodid, dessen Geruch an der Flüssigkeit wahrgenommen wird. Auch reines Wasser reagirt auf die Elemente dieses Jodids. Ich fand, dass es, wie in dem vorigen Versuche, Stickstoff abgab, das Wasser nahm eine Rubinfarbe an und es wurden kleine Krystalle von Jod niedergeschlagen.

Die wahrscheinlichste Ursache von der Explosionskraft des Stickstoffjodids ist folgende: Stickstoff erfordert eine ungeheure Kraft, um flüssig zu werden. Auch ist diess noch niemals vermittelst der Verdichtung bewirkt worden. Chlor und Jod besitzen aber diese Kraft. Jedoch hat er immer das Bestreben seinen ursprünglichen Raum wieder einzunehmen, so dass jede Substanz, welche Wasserstoff oder irgend ein anderes Element enthält, das sich mit Chlor oder Jod verbinden kann, sogleich den Stickstoff frei macht, worauf er sich mit einer Gewalt ausdehnt, gleich derjenigen, die erfordert wurde, um ihn flüssig zu machen.

Es giebt nur ein Kohlenwasserstoffjodid, das von Schriftstellern beobachtet worden ist. Es zeigt sich in farblosen, nadelförmigen Krystallen und wird durch Wirkung des ölbildenden Gases auf Jod gebildet. Faraday, sein Entdecker, fand es hinsichtlich der Zusammensetzung ganz dem Chloräther analog und nannte es Jodkohlenwasserstoff *).

Nach völliger Abtrocknung eines Theiles Jod brachte ich dasselbe in eine Flasche, die mit schwefelsaurem Kalk an eine Gasröhre angekittet war. Darauf wurde der Hahn geöffnet und es wurde auf diese Weise beständig eine Menge Gas so schnell hinein gelassen, als das vorige absorbirt wurde. Sogleich wird Wirkung wahrgenommen. Die kleinen Körner des Jods an den Seiten des Gefässes werden halbflüssig und dunkelfarbig und das Innere der Flasche füllt sich nach und nach mit röthlichen braunen Dämpfen an. Innerhalb vier Stunden fangen die nadelförmigen, farblosen Krystalle Faraday's sich zu zeigen an, und zwar im Schatten, woraus erhellt, dass die directen Sonnenstrahlen, wie er annahm, nicht nothwendig sind **). Als das Gas achtzehn Tage auf das Jod gewirkt hatte, so entfernte ich die Flasche und bemerkte am Boden eine Flüssigkeit, die zufolge der Untersuchung eine schwärzlich grüne Farbe hatte. Sie verbindet sich nicht mit Wasser, sondern läuft wie Oel in

*) Siehe Phil. Trans. vom Jahre 1821, oder Phil. Mag. vol. LIX. S. 352.

**) Herr Faraday bildete allerdings diese Zusammensetzung dadurch, dass er Jod und ölbildendes Gas den Strahlen der Sonne aussetzte, er sagt aber nicht ausdrücklich, dass die directen Sonnenstrahlen nothwendig wären.

Kügelchen, oder noch genauer, wie eine Auflösung von Jod in Kreosot, wenn dieselbe in Wasser gebracht wird. Erwärmt man eine Röhre, die diese Flüssigkeit mit einem oder zwei Tropfen beigemischten Wassers enthält, über einer Spirituslampe, so finden keine Explosionen Statt, die schwarze Flüssigkeit wird zersetzt, eine rothe Flüssigkeit steigt in Dämpfen auf, und es entwickelt sich ölbildendes Gas. Die rothe Flüssigkeit ist wahrscheinlich eine Mischung von ölbildendem Gase und freiem Jod, denn sogleich gab sie mit Stärke die charakteristische blaue Farbe.

Wird die schwarze Flüssigkeit in eine kleine Retorte gebracht und Hitze angewendet, so wird zuerst ölbildendes Gas ausgetrieben, und dann eine reichliche Menge Hydriodsäure, während zugleich die orangerothe Flüssigkeit wieder erscheint. Wird die Mündung der Retorte in Wasser gebracht, so wird die Hydriodsäure absorbirt, und es gehen Theile der rothen und schwarzen Flüssigkeit auch über; die letztere fällt zu Boden. Das Wasser schlägt Stärkenblau nieder, und das Quecksilberchlorid veranlasst sogleich die Fällung des Quecksilberüberjodids. Alkohol entfernt die Substanz, welche diese zusammengesetzte Flüssigkeit enthält, und der feste grüne Kohlenwasserstoff, von dem sogleich gesprochen werden soll, entsteht. Die Schwefel- und Salzsäure hat auf die dunkle Flüssigkeit keine Wirkung, während sie die Zersetzung der rothen verursachen, indem sie das Jod derselben fällen. Kaum kann man noch daran zweifeln, dass diese zwei Flüssigkeiten verschiedene Zusammensetzungen sind, meine beschränkte Zeit aber verhinderte jede weitere Untersuchung.

Die nächste Zusammensetzung, von der gesprochen werden soll, ist ein festes Jodkohlenwasserstoff, zuweilen von einer dunkeln, schwärzlichen Farbe, zu andern Zeiten und zwar öfterer von einer entschieden grünen Farbe. Derselbe ist von keinem chemischen Schriftsteller erwähnt worden und unterscheidet sich von **Faraday's** Verbindung durch folgende Eigenthümlichkeiten. Dieser ist durchsichtig, in weissen, nadelförmigen Krystallen, die von den Seiten der Flasche ausschiessen und sich, wie ich vorher bemerkte, in sehr wenig Stunden bilden, nachdem ölbildendes Gas mit Jod in Berührung gebracht worden ist; er hat einen süssen Geschmack, aromati-

chen Geruch, beim Schmelzen und Sublimiren erleidet er keine Veränderung. In Wasser, Säuren und Alkalien ist er unauflöslich; auflöslich ist er in Aether und Alkohol, und kann aus inen krystallisirt werden.

Der neue Jodkohlenwasserstoff dagegen ist undurchsichtig, at eine dunkelgrüne Farbe und keine krystallinische Structur; bildet sich nach einer längern Wirkung des ölbildenden Gases auf Jod, ist ohne Geschmack und Geruch, schmilzt und ird zersetzt, und giebt dabei eine neue Verbindung, die spär erwähnt werden soll, und endlich ist er sowohl in Aether ls Alkohol unauflöslich.

Herr Kemp entdeckte diese Substanz zuerst, er hat aber iemals ihre Eigenschaften untersucht. Sowie sie aus der Flahe kommt, in der sie sich gebildet hatte, ist sie mit einer rossen Menge von Faraday's Jodkohlenwasserstoff, und auch it den bereits erwähnten Flüssigkeiten gemischt. Diese letzre lässt man von ihr abtröpfeln, und darauf wird durch Kohen mit Alkohol der ganze Jodkohlenwasserstoff Faraday's ufgenommen und die grüne Zusammensetzung bleibt zurück, e nach wiederholten Waschungen mit Alkohol als rein betracht werden kann. Der erstere sinkt in Schwefelsäure unter, ährend der grüne auf ihrer Oberfläche schwimmt, und beide eichen sich darin, dass dieselbe auf sie nicht wirkt. Er verennt angezündet mit heller Flamme, wobei er ölbildendes Gas nd Hydriodsäure liefert, und einen kohligen Rückstand zucklässt.

Anfangs schloss ich aus den negativen Eigenschaften dies grünen Jodkohlenwasserstoffes, dass er blos Kohlenstoff sei, h änderte aber meine Meinung, denn ich fand, dass ich, wenn h denselben in eine kleine Röhrenretorte brachte, vermittelst estillation eine vollkommen neue Zusammensetzung erhielt. Zu esem Processe wurde ich durch die Bemerkung veranlasst, dass i Erhitzung des grünen Jodkohlenwasserstoffs dichte braune ämpfe entwichen, die einen Knoblauchgeruch von sich gaben. s wurde daher ein Recipient an die Retorte angefügt und wenn rselbe kühl erhalten wurde, sammelte sich in demselben eine üssigkeit von einer dunkel röthlichbraunen Farbe. Wenn der öpsel von der Flasche entfernt wird, in der er enthalten ist, ist das Zimmer bald mit dem Geruche von Asa foetita er-

füllt. Er ist, wie der erstere, äusserst entzündlich und besteht auch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod. Ich habe seine Eigenschaften nicht weiter untersucht, habe ihn aber wegen seines eigenthümlichen Geruchs stinkenden Jodkohlenwasserstoff genannt.

Die von Gay-Lussac gebildete Zusammensetzung von Schwefel und Jod ist höchst wahrscheinlich blos eine mechanische Mischung. Denn als ich sie mehrere Monate in Alkohol in einem verschlossenen Gefässe bewahrte, wurde der Alkohol mit Jod gesättigt und der Schwefel blieb unverändert zurück. Ich machte den Versuch eine chemische Zusammensetzung auf dieselbe Weise zu erzeugen, wie Schwefelchlorid gebildet wird, wobei eine diesem ähnliche entstand. Ich liess Hydriodsäure mit Schwefelchlorid in Berührung kommen, sogleich fand Reaction Statt, es bildete sich Salzsäure, und eine dunkle Zusammensetzung, welche wahrscheinlich Schwefeljodid war, zeigte sich. Man kann zu andern Mitteln seine Zuflucht nehmen, wie

Schwefelwasserstoffjod	Wasserstoff Schwefel	. . Salzsäure
und Chlor	Jod Chlor	. . Schwefeljod,

oder, vermöge der Wirkung des Jodchlorids auf Schwefelwasserstoff würde entweder Salzsäure und Schwefeljod, oder Schwefelchlorid und Hydriodsäure entstehen.

Ich brachte Phosphorsesquijodid in eine wohlverstopfte Flasche; es zog dessen ungeachtet in einer kurzen Zeit Feuchtigkeit aus der Luft an, und nach Entfernung des Stöpsels drang höchst verdichtete Hydriodsäure heraus. Um die Dämpfe zu entfernen, setzte ich einen kleinen Theil Wasser hinzu und stellte es bei Seite. Nach abermaliger Untersuchung fand ich im untersten Theile der Flüssigkeit ein gelbes Pulver. Ich setzte jetzt noch ein wenig Wasser hinzu; alle Mal aber, wenn das rothe Pulver damit in Berührung kam, fand sogleich Zersetzung Statt, und es entwickelte sich unter heftigem Aufbrausen viel Gas. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, blieb immer noch ein rothes Pulver zurück, das nach erfolgter Abtrocknung und wenn es einer feuchten Luft ausgesetzt wurde, keine Feuchtigkeit anzog; es ist daher keins von den ersten Jodiden. Es verträgt eine beträchtliche Hitze, ohne Ver-

änderung zu erleiden; wenn man jedoch diese anhaltend darauf wirken lässt und es umrührt, so geräth es in Brand und brennt mit dem charakteristischen Aussehn des Phosphors. Es ist höchst wahrscheinlich ein Phosphoroxyd, unterscheidet sich aber von dem folgenden durch seine dunklere Flamme und viel geringere Entzündlichkeit. Das dem vorigen ähnliche Phosphoroxyd wird auf angemessene Weise gebildet, wenn man Phosphor in eine lange Glasröhre bringt und darauf die Röhre erhitzt, bis der Phosphor Feuer fängt und schmilzt. Lässt man jetzt durch heftiges Blasen in das eine Ende der Röhre einen Luftstrom durch dieselbe gehen, so erfolgt lebhafte Verbrennung, und das ganze Innere der Röhre wird mit gelbem Oxyde angefüllt. Bringt man nach völliger Verbrennung die Röhre aus der horizontalen in die senkrechte Lage, so findet eine glänzende Erscheinung Statt. Eine glänzende rothe Lichtgluth beginnt am untersten Theile der Röhre, und steigt allmählig durch die ganze Masse bis zum obersten Theile derselben hindurch. Herr Kemp hält diese Zusammensetzung für ein Phosphoroxyd.

Ich fand, dass, wenn Kohlenstoff und trockne Borsäure bis zur Rothglühhitze in einer porzellanenen Röhre erhitzt werden, und trocknes Jod bei dieser hohen Temperatur in dieselbe gebracht wird, ein kleiner Theil von einer gelben Zusammensetzung sublimirt wurde, die ich für Borjod hielt.

Werden Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und hydriodsaurem Kali zusammengemischt, so wird das grüne Quecksilberjodür gefällt. Bei diesem Verfahren aber findet man fast immer einen Theil des gelben Jodids zugleich mit dem grünen vermischt, wegen Anwesenheit eines Theiles des salpetersauren Quecksilberoxydes. Diess wird aber gänzlich vermieden und ein sehr reines Quecksilberjodür gebildet, wenn man die Grundstoffe selbst auf einander wirken lässt. Ich fand, dass, wenn Jod mit einem Ueberschusse von metallischem Quecksilber in einer Röhre zusammen geschüttelt wurde, diese Zusammensetzung sich bildete. Das Zusetzen von ein wenig Wasser nach begonnener Wirkung erleichtert ihre Vollendung. Diess Jodür zersetzt sich vermittelst des vereinigten Einflusses von Luft und Licht in metallisches Quecksilber und Doppeljodid. Um zu versuchen, welches von diesen Agentien vorzüglich die zersetzende Wirkung ausübe, brachte ich einen Theil des grü-

nen Quecksilberjodids (welches völlig trocken war) in einen verschlossenen, für jede Art von Licht undurchdringlichen Kasten. Bei einer nach einigen Wochen angestellten Untersuchung, fand ich, dass es blos zum Theil zersetzt war, und diejenigen Theile, welche Veränderung erlitten hatten, zeigten ein sehr schönes Ansehen. Aus der Masse erhoben sich an verschiedenen Stellen Efflorescenzen, welche vegetabilischen Gebilden sehr ähnlich waren, und theils roth, theils grün erschienen.

Ein anderer Theil des grünen Quecksilberjodids wurde in eine kleine, mit destillirtem Wasser angefüllte Phiole gebracht. Nachdem er viele Wochen lang dem Lichte ausgesetzt worden war, zeigte er immer noch seine ursprüngliche grüne Farbe und war völlig unzersetzt. Die Luft ist also bei Bewirkung seiner Zersetzung das vornehmste Agens, da in beiden Fällen die Temperatur dieselbe war, und beide gleich afficirt haben müsste. Da das doppelte Quecksilberchlorid beim Hinzusetzen zu einer Auflösung des hydriodsauren Kalis, die Bildung des Doppeltquecksilberjodids bewirkt, so liess sich erwarten, dass das Quecksilberchlorür das grüne Quecksilberjodür geben würde, was, wie die angestellten Versuche lehrten, wirklich der Fall war. Werden gleiche Theile Calomel und hydriodsaures Kali zu einander hinzugesetzt (das eine in Auflösung und das andere in Wasser suspendirt), so findet sogleich ein Austausch Statt, und es wird das grüne Quecksilberjodid erzeugt. Diess fand in allen Fällen Statt, mochte ich nun das Calomel im Ueberschuss anwenden oder umgekehrt. Ich fand aber, dass nach Abgiessung der überstehenden Flüssigkeit von dem grünen Quecksilberjodid in beiden obigen Fällen und nach darauf erfolgtem Hinzusetzen des Calomels der Niederschlag gänzlich aus schönem, glänzendem, gelbem Quecksilberjodide bestand, oder, wenn zu einer Auflösung des salpetersauren Quecksilbers im Ueberschusse die oben erwähnte Flüssigkeit hinzugesetzt wird, so erscheint sogleich ein flockiger Niederschlag von reinem Sesquijodid. Aus diesen Thatsachen vermuthe ich, dass bei dem Processe zur Erzeugung des grünen Quecksilberjodids sich ein Quecksilbersesquichlorid bildet, das heisst ein Chlorid, das in seiner Zusammensetzung ein halb Mal mehr Chlor als Calomel hat $= (2Hg + 3Cb$ oder $1Hg + 1\frac{1}{2}Cb)$, und analog dem Sesquijodid

war. Ich habe schon zuvor gesagt, dass immer dieselben Resultate erfolgten, ich mochte nun das Calomel oder das hydriodsaure Kali im Ueberschusse anwenden.

Das Quecksilbersesquijodid kann eine lange Zeit, ohne sich zu zersetzen, aufbewahrt werden, ohne seine Farbe zu verändern. Wird es aber demselben ausgesetzt, so bekommt es bald eine dunkle Farbe. Man könnte vermuthen, dass es durch Hitze in das Doppeltquecksilberjodid verwandelt würde, denn es nimmt eine rothe Farbe an, bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze schmilzt es, bekommt eine dunkle carmoisinrothe Farbe und verflüchtigt sich in Krystalle von derselben Farbe, aber nach erfolgter Abkühlung wird das ursprüngliche Gelb wieder hergestellt. Es ist sonderbar, dass die Hitze gerade eine entgegengesetzte Wirkung auf das Doppeltquecksilberjodid hervorbringt; es verwandelt sich bei 400° Fahrenheit in eine dunkle blutrothfarbige Flüssigkeit, die sich nach erfolgter Verflüchtigung an den Seiten der Röhre in gelbe nadelförmige Krystalle verdichtet, welche diese Farbe eine beträchtliche Zeit behalten, wenn sie nicht plötzlich abgekühlt oder geschüttelt werden, in welchem Falle die charakteristische carmoisinrothe Farbe des Doppeltquecksilberjodids wieder hervortritt.

Das Doppeltquecksilberjodid wird als ein schön rothes Pulver gefällt, wenn Auflösungen des Quecksilberchlorids und des hydriodsauren Kalis zusammen gemischt werden, und im Allgemeinen sieht man es in dieser Gestalt. Indessen habe ich es durch folgendes Verfahren in ziemlich grossen krystallinischen Würfeln erhalten. Ich fand, dass es in grossem Ueberflusse durch eine kochende Auflösung des hydriodsauren Zinkoxyds aufgelöst wurde. Ich setzte das gepülverte Jodid hinzu, bis nichts mehr aufgenommen werden konnte, und brachte dann diese gesättigte Auflösung unter den luftleeren Recipienten einer Luftpumpe. In kurzer Zeit wurde das Jodid abgesetzt, und bald vermehrten sich die Krystalle und nahmen die Gestalt grosser regelmässiger Würfel an. Das hydriodsaure Zinkoxyd, welches zurückblieb, war fähig eine neue Quantität Jodid aufzulösen, oder das wieder aufzulösen, welches davon sich krystallisirt hatte. Die Krystalle enthalten kein Zink. Sie verhalten sich gegen Reagentien und Hitze gerade wie das gefällte Jodid, und sind von dem später zu erwähnenden doppelten Quecksilberzinkjodid ganz verschie-

den. Das Jodid ist in einem Ueberschusse des hydriodsauren Kalis hinlänglich auflöslich, woraus nach langsamer Abdampfung ein gelbes Salz anschiesst, das ich vor vielen Monaten entdeckte und doppelthydriodsaures Quecksilber- und Kalijodid nannte, weil ich fand, dass, wenn ich es mit Wasser in Berührung brachte, sogleich Zersetzung Statt fand, das Wasser wegen seiner starken Verwandtschaft zur Hydriodsäure dieselbe entfernte, und das rothe Jodid niedergeschlagen wurde. Bonsdorff nennt jedoch diese Zusammensetzung Doppeltquecksilberkaliumjodid.

Fügt man gepülvertes Quecksilberchlorid zu einer gesättigten Auflösung von hydriodsaurem Kali, und schüttelt man das Ganze gehörig zusammen, so entsteht eine feste rothe Masse, wobei sich viel Hitze erzeugt. Dieses rothe Quecksilberjodid bildet sich durch viele andere Processe, wie z. B. wenn eine Auflösung des Doppeltcyanquecksilbers zu einer Auflösung des Jods in Alkohol hinzugesetzt wird, in welchem Falle es augenblicklich niedergeschlagen wird.

Wenn das gelbe Sesquijodid einige Zeit unter Wasser erhalten und dem Lichte ausgesetzt wird, so sieht man sehr gute kleine cubische Krystalle des rothen Quecksilberjodids die Oberfläche bedecken; aber das oben beschriebene Verfahren ist das beste, um es in seiner krystallinischen Form zu erhalten.

Ich habe allen Grund zu glauben, dass es noch ein anderes Quecksilberjodid von blauer Farbe giebt. Es bildet sich, wenn man das rothe Quecksilberjodid mit einem Ueberschusse von metallischem Quecksilber in einem offenen Gefässe dem freien Zutritte der Luft aussetzt. Nach Verlauf von drei oder vier Wochen nimmt die Oberfläche eine entschieden blaue Farbe an. Ich habe diese Zusammensetzung noch nicht weiter untersucht.

Bei Untersuchung der Krystalle des Bleijodids mit Hülfe des Mikroskopes fand ich, dass sie flache, sechsseitige Krystalle (Prismen?) sind. Nach meinen Beobachtungen schien diese nächst den Tetraëdern, die gewöhnliche Krystallisationsform zu sein. Ich fand, dass, wenn, statt eine zur Neutralisation hinlängliche Menge von hydriodsaurem Kali und essigsaurem Blei anzuwenden, das hydriodsaure Kali im Ueberschusse zugesetzt würde, ein weisses, weiches Pulver und nicht das

gelbe Quecksilberjodid gefällt wurde. Durch Ammoniak wird das gelbe Quecksilberjodid in ein ähnliches weisses Pulver verwandelt, das vielleicht ein anderes Bleijodid sein kann. Wird metallisches Zinn mit dem Bleijodid gekocht, so findet keine Reaction Statt; wenn aber das trockne Bleijodid mit granulirtem Zinn vermischt und der Hitze ausgesetzt wird, so findet Verbindung Statt, und es entsteht eine Doppelverbindung von Zinn und Blei und Jod, von einer braunen Farbe, die sich von jedem der beiden Jodide unterscheidet. Kocht man dieses doppelte Jodid in Wasser, so erhält man sehr schöne Krystalle von gelbem Bleijodid.

Die Hydriodsäure kann nach **Serullas** als Reagens für die vegetabilischen Alkalien angewendet werden. Zu dem schwefelsauren Chinin bei Auflösung setzte ich einige Tropfen Schwefelsäure zu, damit das schwefelsaure Chinin im Wasser auflöslich sein möchte. Zunächst setzte ich eine Auflösung von hydriodsaurem Kali hinzu. Sogleich zeigte sich ein gelber Präcipitat, welcher nach und nach eine grünliche Farbe annahm. Ich setzte noch mehr hydriodsaures Kali hinzu, und gelbes Chininjodid wurde gefällt, das endlich eine röthlichbraune Farbe bekam. Ich habe diese Zusammensetzung nicht untersucht, nenne sie aber Chininjodid, da die *hydriodsauren Salze* alle *auflöslich* sind, und ich sehe nicht ein, wie sie ein jodsaures Salz sein könnte.

Ich finde auch, dass das hydriodsaure Kali einen weissen Präcipitat mit Tinctur von spanischem Pfeffer giebt. Ich kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob diese Säure im Allgemeinen ein so gutes Reagens ist als die Jodsäure, welche **Serullas** früher als Reagens vorgeschlagen hat.

Ich wünschte eine Zusammensetzung des Cyans mit Jod zu erhalten, und ich machte in dieser Absicht eine Auflösung des Quecksilbercyanids in Wasser, die ich zu einer Auflösung des Jods in Alkohol hinzusetzte. Sogleich wurde das rothe Quecksilberjodid gefällt, und die Wirkung war, wie ich glaube, folgende:

1 Atom des Quecksilbercyanids	Cyan Cyan Cyan Quecksilber	. . Quecksilbercyanid
3 Atome Jod	Jod Jod Jod	. . Quecksilberjodid

Wird zu viel Quecksilbercyanid hinzugesetzt, dann ist der ganze Niederschlag roth. Wird diess aber blos in hinreichender Menge zugesetzt, dann wird ein hellbraunes Pulver in Krystallen gefällt. Die darüber stehende Flüssigkeit kochte ich, seihte sie von dem Quecksilberjodid ab und stellte sie dann hin, um zu krystallisiren; diess liess sich aber nicht bewerkstelligen. Die Flüssigkeit ist ausserordentlich stechend, und giebt einen für die Augen schmerzhaften Dampf von sich. Zu Wasser hinzugesetzt giebt sie einen reichlichen gelben Präcipitat. Sie enthält ungefähr zwei Drittel Alkohol, hat in reinem Zustande eine helle Bernsteinfarbe, verursacht, wenn sie auf die Haut gebracht wird, eine schmerzhafte Empfindung und erregt eine Entzündungsröthe. Sie setzt nach dem Kochen nadelförmige, rothe Krystalle ab, zwischen denen gelbe von ähnlicher Gestalt sich zerstreut befinden. Selbst wenn sie sehr mit Wasser oder Alkohol verdünnt wird, ist der Geruch und Geschmack dieses neuen Cyanids sehr stechend.

Ich wünschte zunächst ein Chromjodid zu erhalten, und ich bemühete mich diess auf dieselbe Weise zu erlangen wie das Chromiumchlorid. Ich mischte eine Drachme von hydriodsaurem Kali mit einer halben Drachme ven doppeltchromsaurem Kali, und destillirte es nach einem Zusatze von rauchender Schwefelsäure; es wollte mir aber nicht gelingen dasselbe zu erhalten. In the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journal of Science (No. 15. September 1833 Bd. III. S. 235) bemerkte ich, dass Herr Péligot eine Zusammensetzung von Chromsäure mit metallischen Chloriden beschreibt. Ich glaubte, dass eine analoge Zusammensetzung mit den metallischen Jodiden gebildet werden könnte.

Zu dem aufgelösten doppeltchromsauren Kali setzte ich nach erfolgtem Kochen concentrirte Hydriodsäure im Ueberschusse hinzu. Es entwickelte sich ein beträchtlicher Theil Jod und es bildete sich eine dicke schwarze Zusammensetzung, welche Jod im Ueberschusse enthält. Ich brachte einen Theil davon in Wasser, und liess ihn nach dem Kochen abkühlen. Es fand keine Krystallisation Statt, die Auflösung hatte aber eine entschieden grüne Farbe.

Die schwarze Zusammensetzung gleicht nach dem nen und wenn sie in Stücke gebrochen worden ist, de

hat eine dunkelgrüne Farbe, beträchtlichen Glanz und ist rreiblich. Die von derselben abtropfende Flüssigkeit gab Krylle von hydriodsaurem Kali. Die Wirkung erfolgt vermuthh auf folgende Weise:

Chromsäure Kali	Chromsaures Kali
Jod Kalium Chromsäure	Chromsaures Kaliumjodid
Sauerstoff Wasserstoff	Wasser.

Ich glaubte, dass Blausäure bei ihrer leichten Zersetzlichit mit Jodtinctur verbunden, Hydriodsäure und Jodcyanür gen würde. Ich liess sie einige Wochen auf einander reagin, bemerkte aber keinen Absatz, entdeckte dagegen bei Unrsuchung der Flüssigkeit leicht Hydriodsäure. Ich betrachte iese Auflösung als ein hydriodsaures Cyanjodid.

III.

Ueber das Leitungsvermögen des Jods, Broms und Chlors für Elektricität,

von

Eduard Solly, dem Jüngern.

(Aus the London and Edinburgh Philos. Mag. third. series No. 45. Februar 1836. S. 130.)

No. 42. S. 411 äussert Herr D. Inglis in seiner Preischrift über das Jod (s. die vorhergehende Abhandlung), er abe gefunden, das Jod im festen Zustande sei ein Leiter der lektricität. Meinen eignen Beobachtungen zufolge hatte ich immer als einen Nichtleiter gefunden. Ich wurde daher verlasst, meine Versuche mit grösserer Sorgfalt zu wiederholen d hier folgen die Resultate desselben.

1) Zuerst untersuchte ich das Leitungsvermögen nach dem hönen, von D. Wollaston vorgeschlagenen Verfahren, nämch die auf die Zunge hervorgebrachte Wirkung, wenn zwei etalle von verschiedener Oxydirbarkeit an beide Seiten derselben ebracht, und mit einander durch einen Theil von irgend einer itenden Substanz in Verbindung gesetzt werden. Es wurde

Jod in einer dünnen Glasröhre geschmolzen, die nach erfolgter Erkaltung zerbrochen wurde, um das Jod im festen Zustande zu erhalten. Darauf wurde ein Theil zwischen die Enden der zwei Metalle gebracht; es wurde aber in keinem Falle der geringste Geschmack hervorgebracht, obgleich, wenn die Metalle blos dadurch verbunden waren, dass sie in Quellwasser gelegt wurden, sogleich ein Geschmack bemerkt wurde. Wenn die zwei Enden der Metallplatten in eine Auflösung von Jod in Wasser gebracht wurden, so war ein starker Geschmack bemerkbar.

2) Um das Leitungsvermögen mit der Volta'schen Batterie und in Fällen zu untersuchen, wo die Anwendung der Zunge ungewiss und unpassend gewesen sein würde, wurde folgender Apparat gebraucht. Auf einem langen schmalen Stück Glase wurden rechts und links zwei Stücken in eine Auflösung von Kaliumjodid getränktes Löschpapier gelegt. Auf dem rechts befindlichen ruht ein Draht, durch welchen ein aufwärts steigender elektrischer Strom geht, so wie auf dem der linken Seite ein Draht, durch den ein herabwärtsgehender Strom geht. Bei dieser Anordnung fand natürlich keine Wirkung Statt. Berührt man aber mit einem Ende eines Drahtes das eine und mit dem andern das andere Stück Papier, so findet die gewöhnliche Reihe von Erscheinungen Statt. An dem auf der rechten Seite befindlichen Drahte entwickelt sich Jod, und auch an dem Ende des auf einige Zeit gebrauchten Drahtes, welches auf dem anderen Stücke Papier ruht. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in eine Glasröhre gebracht, worin zwei nach entgegengesetzten Richtungen laufende Platindrähte eingeschmolzen waren. Diese waren durch einen Zwischenraum von ungefähr $\frac{1}{20}$ Zoll von einander abgesondert. So würde sich, wenn man die zwei Drähte auf den zwei Stücken Papier ruhen liess, jeder Strom, welcher hindurchging, durch Zersetzung des Kaliumjodids kund geben.

3) In der Röhre wurde Jod geschmolzen, und die Enden ihrer beiden Drähte wurden auf die beiden Papierstücken gebracht, sobald das Jod im festen Zustande war. Nicht der geringste Jodfleck wurde auf beiden Stücken Papier bemerkt, obgleich die gebrauchte Batterie aus sechzig Paar Platten bestand von vier Zoll ins Gevierte und sehr starker Wirkung. Darauf

wurden die beiden Drähte gerade da, wo sie in die Glasröhre ineingeschmolzen waren, durch ein kleines Stück Draht verunden, und obgleich die Verbindung nur momentan war, so wurde doch ein dunkler Jodfleck hervorgebracht. Hieraus erellt, dass die einzige Unterbrechung für den Strom die in der Röhre zwischen den Drähten vorhandene war.

4) An die Stelle des Jods wurde darauf eine Auflösung on Jod in Wasser gebracht. Sogleich ging der Strom hinurch, und brachte auf beiden Seiten seine vollständige Wirung hervor. Indessen wurde blos das Wasser zersetzt und eine eigenthümliche Wirkung veranlasst. Diess ist aber gewiss kein Beweis, dass Jod durchaus ein Leiter sei. Denn es it uns recht wohl bekannt, dass Schwefelsäure zu Wasser hinugesetzt, das Leitungsvermögen desselben erhöhe, und dass iess auch bei Phosphor und schwefeliger Säure und bei vien anerkannten Nichtleitern der Fall sei. Wäre es nicht wegen des Zusatzes gewisser nicht leitender Substanzen, wie chwefelsäure, so würde die Zersetzung des Wassers schwerch durch die Voltai'sche Batterie bewirkt werden. Eben so at Herr de la Rive*) die Bemerkung gemacht, dass Brom nd Chlor Nichtleiter sind, und dass reines Wasser auch einer t, dass aber eine Auflösung von Brom oder Chlor in Wasser n guter Leiter ist. Eine Auflösung von Jod in Aether geattete der Elektricität auch den Durchgang, aber in einem eringeren Grade.

5) Jod ist in Schwefelkohlenstoff auflöslich, und bildet ne schöne rothe Auflösung. Beim Kochen in demselben wird ne beträchtliche Menge aufgelöst, die nach erfolgter Abkühng wiederum in Krystallen abgesetzt wird. Weder die heisse, och die kalte Auflösung leitete die Elektricität.

6) Jod ist auch in Schwefelchlorid auflöslich und bildet ne dunkelrothe Flüssigkeit. Sie nimmt weit mehr davon auf, enn sie gekocht wird, und nach erfolgter Abkühlung wern Krystalle wahrscheinlich von unverändertem Jode niederschlagen. D. Jnglis sagt, dass Jod und Chlorschwefel eine isammensetzung bilden, die viele Eigenschaften des Jods hat, ss dieselbe aber durch Galvanismus zersetzt wird, was mit m wirklichen Brom aber nicht geschieht. Das Resultat mei-

*) Annales de Chimie et de Physique, 1827. vol. XXXV.

ner Versuche war ganz anders, denn ich fand, dass, wenn die rothe Flüssigkeit dem elektrischen Strome in der oben erwähnten Röhre ausgesetzt wurde, sie ein vollkommnes Hinderniss für den Durchgang der Elektricität war, und es ist ganz gewiss, dass ohne Leitung keine Zersetzung bewirkt werden kann. Vielleicht wird D. Inglis angeben, wie der Versuch angestellt wurde, und bei welchem Elektroden sich Jod entwickelte, oder welches die entwickelten Substanzen waren.

7) Ich fand, dass Brom ein Nichtleiter war, wenn es in die oben erwähnte Röhre gebracht wurde. Eine Auflösung von Brom in Wasser war ein viel besserer Leiter als reines Wasser, wie Herr de la Rive dargethan hat (s. die oben erwähnte Abhandlung). Bei diesem und bei allen folgenden hier beschriebenen Versuchen, wurde die Probe mit dem Drahte (3) angewendet.

8) Eine Auflösung von Brom in Aether leitet. Aether scheint eine merkwürdige Wirkung auf die Brom enthaltenden Farben der Auflösungen zu haben, denn alle Mal, wenn er zu irgend einer der dunkelrothen, Brom enthaltenden Auflösungen oder dem Bromjodide hinzugesetzt wird, bekommt die Auflösung eine beträchtlich hellere Farbe, so dass eine beinahe undurchsichtige Auflösung blassgelb und ganz durchsichtig wird.

9) Brom ist in Schwefelchlorid auf dieselbe Weise wie Jod auflöslich, und bildet eine schöne rothe Auflösung. Daraus ergiebt sich, dass es ein Nichtleiter ist. Werden aber einige Tropfen Aether hinzugesetzt, so wird es ein Leiter. Brom ist auch in Schwefelkohlenstoff auflöslich und bildet eine glänzend rothe Auflösung, ähnlich der vorher erwähnten. Diese war ebenfalls ein Nichtleiter, einige Tropfen Aether aber machten sie leitend.

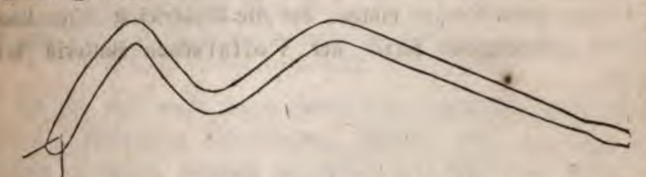
10) Bromdoppeljodid war ein Leiter. Der von demselben durchgelassene Strom war völlig im Stande, das Kaliumjodid auf den beiden Stücken Löschpapier zu zersetzen. Jedoch wurde die Zersetzung des Wassers, das in den Wirkungskreis gebracht wurde, mit einiger Schwierigkeit bewirkt. Ein wenig Wasser wurde zuletzt dem Bromdoppeljodid hinzugesetzt, worauf das Wasser oben schwamm und einen kleinen Theil davon auflöste. Das Wasser und das Kaliumjodid zeigten an, dass der Strom durchging, wogegen die in der oben erwähn-

ten Röhre befindlichen Flüssigkeiten nicht sichtlich afficirt wurden.

11) Eine wässerige Auflösung von Bromdoppeljodid, welche in die oben erwähnte Röhre gebracht wurde, leitete und wurde schnell zersetzt. Beide Platindrähte blieben aber glänzend und rein, und weder Jod, Brom, noch irgend eine Zusammensetzung derselben, entwickelte sich an einem von den beiden Elektroden oder wurde bei ihnen abgesetzt, obgleich die Wirkung einige Zeit fortgedauert hatte.

12) Eine Auflösung von Bromdoppeljodid war ein guter Leiter, und der durchgelassene Strom hatte hinlängliche Intensität zur Elektrolysirung des Wassers. Auflösungen von Perjodid in Schwefelchlorid und Schwefelkohlenstoff waren Nichtleiter, jedoch nach Hinzusetzen einiger Tropfen Aether wurden sie gute Leiter.

13) Zunächt wurden neue Versuche über das Leitungsvermögen des Chlors angestellt, und es wurde dazu folgender Apparat gebraucht.



A B C ist eine Glasröhre von $\frac{4}{10}$ Zoll im Durchmesser, in welche zwei Platindrähte bei A hineingeschmolzen waren, so jedoch, dass sie $\frac{1}{10}$ Zoll von einander entfernt waren. Nach erfolgter Umkehrung der Röhre wurde der Raum von E bis F mit Manganoxyd und Salzsäure angefüllt, darauf das Ende C sorgfältig durch eine Spirituslampe verschlossen, und nach erfolgter völliger Abkühlung wurde sie in die, in der Figur dargestellte Lage gebracht, während der Raum von E bis C mit einer Mischung zur Erzeugung des Chlors angefüllt war, die andern Theile der Röhre aber sorgfältig trocken erhalten worden waren. Darauf wurde Hitze bei C angewendet, und B wurde in eiskaltes Wasser getaucht. Sobald sich eine hinlängliche Menge Flüssigkeit in B gesammelt hatte, wurde A in eine Mischung von Eis und Salz gebracht, und B wurde sanft erwärmt. Dadurch wurde das flüssige Chlor rectificirt und ganz

frei von Wasser oder andern fremden Flüssigkeiten bei A erhalten. Nach diesen Veranstaltungen, und nach Verdichtung einer hinlänglichen Menge Chlor, wurde die Röhre in die oben erwähnte senkrechte Lage gebracht, so dass die zwei Platindrähte jeder auf einem von den beiden angefeuchteten Papierstücken ruhten. Anfangs war ich erstaunt zu finden, dass es ein Leiter sei; als aber die Röhre sorgfältig abgewischt wurde, so dass sie von allem anhängendem Salze von der Frost erzeugenden Mischung frei war, so zeigte es sich als einen vollkommnen Nichtleiter.

14) Darauf wurde das krystallisirte Chlorhydrat in die zuerst erwähnte Röhre gebracht, das, wie sich zeigte, ein Nichtleiter war. Eine starke Chlorauflösung, die gleichfalls hineingebracht wurde, war ein guter Leiter.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlüsse gezogen werden. Erstens, Jod, Brom und Chlor sind Nichtleiter. Zweitens, sie erhöhen das Leitungsvermögen der schlecht leitenden Elektrolyten. Drittens, zwei Nichtleiter mit einander verbunden können einen Körper bilden, der die Elektricität leiten kann und der zersetzenden Kraft der Voltai'schen Batterie widersteht.

Glasfabrication.

Ueber die Darstellung von Rubinglas durch Goldauflösung und Zinnoxyd,

als Lösung der vom Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen gegebenen Preisfrage,

von

Dr. Fuss,

Betriebsbeamtem an der chemischen Fabrik zu Schönebeck, nebst einigen Berichten über die beschriebene Methode.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1836. 1. Lieferung.)

Es ist mir nach einer Reihe von Versuchen nicht allein geglückt, Rubinglas darzustellen, sondern auch eine Methode ermittelt zu haben, wonach der Rubin jedes Mal vollkommen sicher, völlig correct, ohne Leberflecken und Schlieren (Thonschlieren) erhalten werden kann.

Die Darstellung von Rubinglas mit Goldpurpur gefärbt, ist in Böhmen, nahe der schlesischen Grenze, ziemlich allgemein verbreitet *), indem, wie bekannt, in dieser Gegend die grosse Menge der falschen böhmischen Granaten, welche in einer beträchtlichen Zahl böhmischer Schleifmühlen, nahe unserer Gren-

*) In Frankreich scheint die Schmelzung von Goldrubinglas ebenfalls mit ziemlicher Sicherheit getrieben zu werden. Ein von mir von Herrn Bourguignon, Optiker, der sich zugleich mit der Fabrication künstlicher Edelsteine beschäftigt, und in diesem Fach wahrscheinlich der vorzüglichste ist, aus Paris mitgebrachter künstlicher Feuertopas war, zufolge der damit angestellten Versuche, nichts anderes, als unangewärmtes Goldrubinglas. Es ist hierbei zu bemerken, dass Herr Bourguignon die Massen zu seinen Edelsteinen centnerweise abschmelzt.

ze, geschliffen werden, und womit von Deutsch-Gablenz aus, sogar nach aussereuropäischen Ländern, ein bedeutender Handel getrieben wird, angefertigt werden, und die nichts anderes als ein mit Goldpurpur sehr dunkel gefärbter Rubin sind. Die Darstellung von Hohlglas aus Rubin ist in Böhmen, nahe unserer Grenze, ebenfalls etwas ganz gewöhnliches; und wird auf einer der hier belegenen preussischen Hütten Hohlglas aus Rubin gefertigt, so wird der rohe Rubin dazu aus Böhmen gekauft. — Die Schmelzung des Rubinglases ist in Böhmen Sache der sogenannten Compositionbrenner, woher der Rubin auch in der ganzen Gegend Composition heisst. Auch wird in Neuwald von dem dasigen Verwalter, Herrn Pohl, Rubin geschmolzen. Diese Compositionbrenner, deren diesen Augenblick vielleicht 3 bis 4 sind, wohnen in Maxdorf und Antoniwald, und unter ihnen sind die Gebrüder Zänkner die vorzüglichsten, von denen, wie erzählt wird, die übrigen die Darstellung des Rubins auch erst gelernt haben sollen. Ein Sprössling der erwähnten Gebrüder Zänkner ist Herr Mittlehner, in Hernsdorf bei Flinsberg, der einzige in Schlesien, welcher, wie jene, Granat und Rubinglas zu Hohlglas schmelzt.

Es ereignet sich bei diesen Laboranten dann und wann, dass der Rubin nicht wird, d. h. sie lassen ihn aus Unwissenheit verderben, oder verderben ihn, aus demselben Grund, von vorn herein selbst. An Sicherheit der Methode ist also, unter solcher Bewandtniss, nicht zu denken, was mir auch bei meinen Besuchen versichert wurde. Zur Darstellung von Rubinglas wird *kein* Goldpurpur angewendet. Die Bemühungen zu diesem Behuf, den Cassius'schen Goldpurpur stets gleich darzustellen, sind daher unnöthig gewesen, und der erste Theil der Preisaufgabe, betreffend die Darstellung eines durch Goldpurpur gefärbten Rubinglases, kann sonach ganz fortfallen; wenn nur der Cassius'sche Goldpurpur *im* Rubin ist.

Mein Besuch bei den Compositionbrennern in Antoniwald überzeugte mich sehr bald von dem eben Gesagten. Wer die Schwierigkeit der Darstellung des Goldpurpurs kennt, kann es sich beim Anblick der centnerweise in den Brennereien umherstehenden Rubinstangen nicht verhehlen, dass diese den Rubin ohne Goldpurpur darstellen. Dazu der auffallend billige Preis des rohen Rubins, denn das Pfund kostet nur 10 Sgr., und

endlich die gänzliche Unkenntniss von dem Präparat, welches wir Cassius'schen Goldpurpur nennen. Statt, wie man immer wähnte, Goldpurpur in das Glas einzuschmelzen, setzt man dem Glas, aus welchem man Rubin machen will, eine *Goldauflösung* zu, und erzeugt während der Schmelzung des Glases *im Glas* erst den Goldpurpur, eine Methode, die ich bei Darstellung meiner farbigen Gläser immer vor Augen gehabt, und nach der ich immer die schönsten und reinsten Farben erhalten habe, nämlich: den Farbestoff nie fertig dem Glas zuzusetzen, sondern ihn erst im Glas zu erzeugen.

Die ganze Kunstfertigkeit bei der sichern Darstellung des Rubins besteht nur darin, das richtige Verhältniss zwischen der Goldauflösung und dem, dem Glas zuzusetzenden, das Gold auflösenden (in der Sprache des Technikers, oder, in der wissenschaftlichen Sprache, sich mit dem Gold zu Goldpurpur verbindenden) Zinnoxyd zu treffen. Eine Reihe von Versuchen, unter Anwendung einiger wissenschaftlicher Genauigkeit, haben mich auf dieses Verhältniss und somit zu einer Methode geführt, bei deren genauer Befolgung ein stets gleicher und fehlerfreier Rubin erhalten werden muss.

Das Glas, dessen ich mich zur Darstellung des Rubins bediene, hat, mit einigen Abänderungen, ziemlich dieselbe Zusammensetzung, wie die sogenannte Compositionmasse der Compositionbrenner. Es besteht aus:

5 Theilen	Quarz	1 Theil	Salpeter, und
8 –	Mennige	1 –	Pottasche.

Diese Mischung wird geschmolzen, ausgeschöpft, abgeschreckt, gepocht, und führt alsdann den Namen Schmelze, wie diess in der Hüttensprache Gebrauch ist. Diese Schmelze wird nach folgender Art zur Darstellung des Rubins versetzt:

1 Pfund Schmelze, $^3/_4$ Quentchen Zinnoxyd
3 Loth krystallisirter Borax, $^3/_4$ – Antimonoxyd, (nach d. Ph. boruss.) die Auflösung von $^1/_{80}$ Ducaten.

Vor allen Dingen ist es, zum Verständniss der Vorschrift, nöthig, über die Art der Goldauflösung, so wie über die Auflösung $^1/_{80}$ Ducatens, oder, nach Erforderniss der zunehmenden Menge Schmelze, die Auflösung eines grössern Theils von einem Ducaten, etwas zu sagen. Ich werde dabei alles

genau so beschreiben, wie ich bei meinen Darstellungen verfahren habe.

Ein holländischer Ducaten (dessen Gewicht ich ungefähr 58 Gran fand) wird in einem Ueberschuss von Königswasser aufgelöst. Auf die Menge der Säure kommt es hierbei nicht so genau an; ich habe gewöhnlich dazu $2\frac{1}{2}$ Unzen (5 Loth) angewendet. Zur fernern Bestimmung der Säuremenge, so wie dann später zur Eintheilung der Goldauflösung, bediene ich mich der in neuerer Zeit so sehr beliebt gewordenen und für den Techniker so ausserordentlich bequemen Maassmanier.

Ist die Auflösung des Goldes im Königswasser erfolgt, so wird die erhaltene Auflösung in einen Cylinder gegossen, welcher 10 Unzen (20 Loth) bis zum Maassstrich fasst, der Kolben, in welchem die Auflösung gemacht worden, mit Königswasser ausgespühlt, und dasselbe der Goldsolution zugefügt und so viel Königswasser in den Cylinder gegossen, bis die sehr saure Goldauflösung denselben bis zu 10 Unzen Inhalt erfüllt. Auf diese Weise wird die Menge des bei der Goldauflösung befindlichen freien Königswassers regulirt, was mir von wesentlichem Nutzen zu sein scheint. (Ein grösserer Ueberschuss an Säure schadet zwar nichts, wie ich aus mehrern Versuchen weiss, ein Mangel an freier Säure kann aber schaden, weil dann das Zinnoxyd nicht gehörig angegriffen wird.)

Diese saure Goldauflösung muss nun mit Wasser verdünnt werden. Dazu habe ich, indem ich nur 4 oder 8 Pfd. Rubin mit einem Male geschmolzen, immer nur ein Viertel der Auflösung verwendet, welches Viertel dadurch ganz genau erhalten werden kann, dass der Raum des Cylinders bis zum 10. Unzenstrich in 4 Theile eingetheilt ist. Ein Viertel der sauren Goldauflösung wird also in einen Cylinder abgegossen, welcher bis zu seinem Maassstrich $\frac{3}{8}$ Quart Wasser fasst und in 20 Theile getheilt ist; darauf setzt man so viel Wasser hinzu, bis die ganze verdünnte Auflösung von $\frac{1}{4}$ Ducaten $\frac{3}{8}$ Quart beträgt. $\frac{1}{20}$ dieser verdünnten Auflösung ist $= \frac{1}{80}$ Ducaten. Auf 2 Pfund Schmelze würden sonach $\frac{1}{10}$, auf 4 Pfund Schmelze $\frac{1}{5}$ u. s. w. von dieser verdünnten Auflösung $\frac{1}{4}$ Ducatens kommen. Die eben bestimmte Verdünnung ist deshalb [illegible] damit beim Mischen der Goldauflösung mit der Schmelze [illegible]ere recht fein vertheilt werde, wodurch der erhaltene

Rubin um so gleichförmiger ausfällt. Die Verdünnung ist endlich von der Art, dass mit derselben die Schmelze beim Anreiben nicht zu feucht wird. Es werden also zum Abmessen der Goldauflösung 2 Maassgläser gebraucht, das eine von 10 Unzen in 4 Theile getheilt, das andere von $^3/_8$ Quart in 20 Theile getheilt; das erstere zur Regulirung der Säure und Abmessen der Auflösung von $^1/_4$ Ducaten, das andere zur Verdünnung und zum Abmessen von $^1/_{20}$, $^1/_{10}$, $^1/_5$ Ducaten. Ich bediene mich ausser diesen beiden noch eines dritten, welches $^1/_4$ des erstern, also $2^1/_2$ Unzen Königswasser, bis zu seinem Maassstrich fasst. Es dient, um die zur Auflösung eines Ducatens erforderliche Menge Königswasser mit Leichtigkeit abzumessen, so wie es auch beim Zusetzen der Ausspühl- oder Verdünnungssäure entschiedenen Vortheil gewährt.

Auf diese Weise verfahren, wird jedes Mal eine gleiche Menge Gold der Mischung zugesetzt; der äusserst geringe Unterschied, der sich vielleicht mitunter einschleichen könnte, wird ohne Erfolg für das sichere Gelingen der Rubindarstellung sein.

Eine solche Mischung, von der ich, wie bereits erwähnt, bald 4, bald 8 Pfd. geschmolzen habe, wird in einem offenen Hafen einer mässigen Hitze eines Glasofens 12 bis 14 Stunden lang ausgesetzt, nach welcher Zeit der Hafen aus dem Ofen herausgenommen und in einen angewärmten Temperofen gesetzt werden muss, in welchem er mit diesem zugleich abkühlt. Nach vollendeter Kühlung wird der im Hafen befindliche rohe Rubin von der Hafenmasse, durch Abschlagen derselben, eben so auch von der auf seiner Oberfläche befindlichen Haut, von während der Schmelzung ausgestossenem Schmuz herrührend, befreit, was ebenfalls durch Abschlagen geschieht, darauf in Stücke gehauen und demselben durch Anwärmen (*nicht Anräuchern*, wie häufig gesagt wird, denn Rauch ist dabei gar nicht nöthig), die rubinrothe Farbe, so wie die Gestalt, nach der bei andern Gläsern üblichen Weise, gegeben. Soll aus Rubinglas Hohlglas geblasen werden, so läuft der rohe Rubin während des Anwärmens, beim Anheften an die Pfeife, so wie beim sogenannten Wullgern, überhaupt während der ganzen Bearbeitung durch den Glasmacher im Arbeitsloch, wobei niemals Rauch sein darf vollkommen an.

Die böhmischen Compositionbrenner schmelzen den Rubin

in bedeckten Häfen, oder, richtiger gesagt, in irdnen Kochtöpfen, die mit irdnen Deckeln bedeckt und verschmiert sind; man hört häufig sagen, dass der Rubin in dergleichen bedeckten Häfen gemacht werden müsse. Es ist diess keineswegs der Fall, man steht dabei im Gegentheil noch in dem Nachtheil, dass durch das Entweichen der Feuchtigkeit, oder der überflüssigen Säure, so wie durch das Entweichen anderer Luftarten während der Schmelzung der Deckel gehoben und dadurch der zum Verschmieren desselben dienende Thon in die schmelzende Glasmasse fallen kann, wodurch dann ein unreiner Rubin, voll von Thonknötchen, erhalten wird, was bei den meisten Compositionbrennern wirklich der Fall ist. Die zu gebende Hitze während der Schmelzung ist nicht unbeachtet zu lassen, indem diese, bei ungeschickter Behandlung, das Gelingen eines guten Rubins völlig vereiteln kann. Man glaube nicht die Schmelzungsdauer von 12 Stunden durch stärkeres Feuer zu verkürzen; die Dauer von 12 Stunden Schmelzzeit ist für das gehörige Ausarbeiten des Rubins während seiner Schmelzung durchaus nöthig. Wird ein Rubingemeng zu stark erhitzt, oder wird es über die Zeit hinaus im Ofen gelassen, so geht es durch, d. h. es hat im rohen Zustand nicht mehr die Goldtopasfarbe, sondern ist wasserhell, ohne jedoch ausgeschiedenes Gold zu zeigen (was, wie ich nachher zeigen will, einen andern Grund hat), und läuft nur noch sehr matt beim Anwärmen an.

Um den beim Rubinschmelzen nöthigen gemässigten Hitzgrad zu bestimmen, kann ich nicht anders, als die Hitze angeben, bei der ein mit Braunstein schwach violet gefärbtes Glas (etwa $\frac{1}{2}$ Loth Braunstein auf 1 Pfund Glas) vollkommen schmelzen und gaar werden, nicht aber durchgehen kann; ein Hitzgrad, der einem jeden, der sich mit Färbung von Glas beschäftigt hat, sehr wohl bekannt sein wird. Der von mir gebaute kleine Millefioriofen leistet hierbei sehr gute Dienste. Das zu lange Erhitzen des Rubins über die rechte Zeit führt noch den Uebelstand mit sich, dass das Glas anfängt, die Tiegelmasse aufzulösen und Thonschlieren erhält, die sich als gelbe und grüne Streifen zeigen. Dasselbe glaube ich auch bei einem sehr grossen Ueberschuss von Königswasser bei der Goldauflösung bemerkt zu haben. Dann zeigen sich die Thonschlie-

n aber schon weit früher; die freie Säure greift dann den
hon der Häfen an. Deshalb bin ich in der Menge der freien
iure bei der Goldauflösung besorgt geworden, und habe diese
rum genau bestimmt. Ich habe indess gefunden, dass man
e in der Vorschrift angegebene Menge freier Säure ganz gut
berschreiten kann, ohne für den Rubin etwas fürchten zu
ürfen, nur muss die überschüssige Säure nicht zu bedeutend
ein.

Das Zinnoxyd dient, wie schon oben erwähnt, als Auflö-
ungsmittel für das Gold. Es bildet sich, unter Mitwirkung
er freien Säure der Goldauflösung auf das Zinnoxyd, Gold-
urpur während der Schmelzung des Glases, der sich im Glas
icht in chemischer Verbindung, sondern nur in mechanischer
uflösung, so möchte ich es nennen, befindet. Wird roher
ubin angewärmt, so tritt wahrscheinlich der in demselben me-
hanisch aufgelöste Goldpurpur aus der Auflösung heraus, in
en mechanisch fein vertheilten Zustand, und ertheilt so, in
iner Vertheilung, dem Glas die rubinrothe Farbe. Befindet
ch der Goldpurpur in wirklich chemischer Verbindung im
las, dann zeigt sich letzteres wasserhell, und das Anlaufen
im Erwärmen erfolgt nun sehr schwer, vielleicht gar nicht
ehr. Wird angewärmter, völlig fehlerfreier, purpurrother Ru-
n wieder eingeschmolzen, so verliert er seine Rubinfarbe, er
ird matt, der in ihm fein vertheilte Goldpurpur wird zerstört,
etallisches Gold scheidet sich aus, er erhält Leberflecke, wird
brig. Die Leberflecke im Rubin sind nichts anderes als me-
llisches Gold. Schmelzt man Glas mit Goldpurpur, oder mit
oldauflösung ohne Zusatz von Zinnoxyd, so wird jedes Mal ein
illig mit metallischem Gold imprägnirtes Glas erhalten, wel-
es aber beim Anwärmen nicht anläuft. Mit der Zunahme der
eber nimmt die Intensität des Rubins ab, indem die Erzeugung
er Leber von der Zerstörung des Goldpurpurs bedingt wird.
ehlt es, beim Schmelzen des Rubins, dem Gold an Zinnoxyd,
enn eine der zugesetzten Menge Goldauflösung nicht entspre-
hende Menge Zinnoxyd vorhanden ist, so wird das überflüs-
ge Gold sich metallisch ausscheiden, während der andere Theil
es Goldes mit dem vorhandenen Zinnoxyd Purpur bildet. Man
ird dann einen rohen Rubin erhalten, der beim Anwärmen
war anläuft, aber ganz voll Leber ist. Die niedrigste Gren-

ze, ohne Gefahr zu laufen, Leberflecke in den Rubin zu bekommen, ist für die in meiner Vorschrift angegebene Menge Goldauflösung ½ Quentchen Zinnoxyd (für das Pfund). Nimmt man weniger, namentlich unter ⅓ Quentchen Zinnoxyd, so tritt der eben erwähnte Fall des Lebrigwerdens sehr stark ein. Ohne bedeutende Veränderung in der Beschaffenheit des Rubins wahrzunehmen, kann man die Menge des Zinnoxyds bis auf 1 Quentchen (für das Pfund) erhöhen. Der Unterschied beider Rubine liegt blos in der Zeit des Anlaufens; der mit 1 Quentchen bereitete läuft natürlich schneller an, als der mit ½ Quentchen dargestellte. Der erstere würde sich daher zu kleinen dünnen Sachen, zu Bändchen und Stängelchen, der andere zu grossen geblasenen Sachen, die lange im Feuer verarbeitet werden müssen, ohne dass sie dabei lebrig werden dürfen, eignen. Für gewöhnlich wende ich das angegebene Verhältniss, ¾ Quentchen Zinnoxyd auf das Pfund, also das Mittel von beiden, an.

Ueber den Nutzen des Antimonoxyds bin ich mit mir nicht einig. Ich habe es einmal zugesetzt, weil es in allen ältern Vorschriften zur Rubindarstellung, so wie auch in neuern französischen Angaben über den Rubin, sich findet, andererseits und besonders aber, weil es, nach früher von mir angestellten Versuchen, das Glas sehr gut reinigt, das Arbeiten desselben und Ausstossen des Schmuzes befördert, und in Folge dessen dem Glas einen lebhaften Glanz ertheilt; färbend wirkt es nicht ein *).

Die Proben No. 3 bis 6 sind nach oben angegebener Vorschrift absichtlich gearbeitet. No. 1 und 2 rühren von den allerletzten Versuchen zur Feststellung der Vorschrift her. No. 2 besitzt eine etwas mehr blaue Färbung. Diess rührt nicht von einem zugesetzten fremden Farbestoffe her, sondern von einer nur wenig vergrösserten Menge der hinzugesetzten Goldauflösung. — Wie ich vorhin gezeigt, kann man, da nach der

*) In einer nachträglichen Bemerkung giebt der Herr Verfasser an, dass es ihm rathsam erscheine, das Antimonoxyd aus dem Glassatz wegzulassen, da es zum Färben nutzlos erscheine. — Auch mir scheint dasselbe eher nachtheilig, als nützlich, indem es sich durch Sauerstoff aus der Mennige in antimonige Säure verwandeln, und diese mit Bleioxyd sich zu gelbem antimonigsaurem Bleioxyd verbinden könnte. Der Red. d. V. d. V. z. B. d. G.

gegebenen Vorschrift immer etwas Zinnoxyd überflüssig ist, ohne Leberflecke fürchten zu dürfen, die Menge der Goldauflösung immer um etwas erhöhen.

Die 6 Proben, sowohl vom rohen (unangewärmten), als angewärmten Rubin, welche in 6 verschiedenen Schmelzungen erhalten worden sind, mögen zum Beweis der Sicherheit meiner Methode, so wie auch, nebst den andern beiden Proben, zur Erläuterung meiner Darstellungsmethode dienen.

Ueber die Einwirkung des Kobaltoxyds auf die Nüancirung ins Blaue stellte ich gleichfalls Versuche an. Ein mit 1 Gran Kobaltoxyd (= $\frac{1}{60}$ Quentchen), aufs Pfund, versetztes Rubinglas zeigte gar keine Verschiedenheit der Farbe von dem ohne Kobaltoxyd bereiteten. Der Grund der Nüancirung des Goldrubins ins Bläuliche, oder Orange, liegt, wie ich später fand, in ganz anderen Ursachen, nämlich: 1) in der Menge des im Glas befindlichen Goldpurpurs, 2) in der Dicke des Glases, und 3) in dem weichen oder harten Setzen der Glasmasse selbst.

Würde man Hohlglas anfertigen wollen, so würde es gerathen sein, das Glas *härter zu setzen*, als ich es bei dem für die Millefioriarbeiten nöthigen Glas gethan habe, damit es nicht so leicht anlaufe, somit während der ganzen Dauer der Arbeit nicht seine ins Blaue nüancirende Farbe verliere, und keinen zu auffallenden Stich ins Orange erhalte. Auch würde es gut sein, die Menge des Goldes für das Pfund um die Hälfte zu erhöhen, so wie auch die Menge des Zinnoxyds für $\frac{1}{80}$ Ducaten nur zu $\frac{1}{3}$ Quentchen anzuwenden.

Auf den Antrag der Abtheilung für Chemie und Physik wurde beschlossen, die von dem Herrn Preisbewerber mitgetheilten Angaben auf der Zechliner Glashütte zu prüfen. Der Besitzer derselben, Herr Regierungsrath Metzger erklärte sich auf Ansuchen des Vereins bereit, die nöthigen Versuche anzustellen; sie wurden im October 1834 begonnen. Zu bemerken ist noch, dass die Zechliner Glashütte in Besitz der Kunckel'schen, bis jetzt geheim gehaltenen Vorschrift zur Darstellung von Rubinglas ist, und dasselbe bereits öfter angefertigt hat. Kunkel war nämlich unter der Regierung des

Grossen Kurfürsten Director der Glashütte bei Potsdam, welche 1732 durch den Oberamtmann Stropp nach Zechlin verlegt wurde. Diese Recepte theilt der Herr Regierungsrath Metzger dem Verein zur Bekanntmachung mit (s. weiter unten).

1) Bericht des Herrn Regierungsraths Metzger über die auf der Zechliner Glashütte angestellten Versuche, Rubinglas nach der Vorschrift des Herrn Dr. Fuss darzustellen.

Um das Verfahren des Dr. Fuss recht genau zu wiederholen und zu prüfen, wurde besonders dafür gesorgt, dieselben Materialien zu gebrauchen, welche bei der Hoffnungsthalschen Hütte, wo seine Versuche gemacht sind, gebraucht werden. Schon früher hatte ich eine bedeutende Quantität dortigen Quarzes kommen lassen, welcher hier ganz genau so bearbeitet, d. h. gebrannt, ausgesucht und zu Mehl bereitet wird, wie es dort zu den besten Glassorten geschieht. Ferner brauchte ich ungarische Pottasche, die dort so gebräuchlich ist, wie hier die russische, ferner sehr gute englische Mennige und krystallisirten Salpeter (aus der Oranienburger Fabrik).

Ganz nach dem vom Dr. Fuss angegebenen Verhältniss wurden zur Schmelze

6 Pfund	Kies,	2 Pfund	Salpeter,
16 -	Mennige,	2 -	ungarische Pottasche

in einem neuen aufgetemperten Tiegel, nachdem er gehörig glasirt war, 12 Stunden, von 5 Uhr Abends bis 5 Uhr Morgens, geschmolzen, und hierauf in kaltem Wasser ausgeschränkt. Die Schmelzung ging so leicht von Statten, als dieser überaus weiche Satz vermuthen liess. Beim Ausschränken zerfiel die Schmelze in sehr kleine Stücke, und hatte eine stark gelbe Farbe.

Es wurde darauf zu den nöthigen Gegenversuchen in dem Tiegel eine andere Schmelze bereitet, welche hier früher zu der Bearbeitung des Rubinglases nach dem Kunckel'schen Recept gebraucht wurde, und sich sonst zu guten Gefässen bearbeiten lässt, was bei dem angegebenen Satz des Dr. Fuss nicht der Fall sein kann.

Dieselbe besteht aus:

20 Pfund	gebranntem Freienwalder Sand,	19 Loth	Mennige,
10 -	Salpeter,	19 -	Weinstein,
-	Kreide,	6 -	Borax.

Nachdem diese Fritte 36 Stunden geschmolzen, wurde sie ıs dem Tiegel in kaltem Wasser geschränkt, und hatte die rher herausgenommene Probe ein vollständig reines schönes las gezeigt.

Zur Abmessung der Goldauflösung wurden, nach der sehr enauen Vorschrift des Dr. Fuss, mit aller Sorgfalt die Maassäser verfertigt, nämlich ein Maassglas von 10 Unzen in vier eiche Abtheilungen, und ein anderes von $^3/_8$ Quart in 20 gleiie Theile getheilt. Da sich die hiesige Fabrik vorzugsweise it chemischen Apparaten beschäftigt, ist an Richtigkeit nicht ı zweifeln.

Es wurde hierauf ein vollwichtiger holländischer Ducaten einem Kölbchen in 5 Loth Königswasser, welches zur Hälfte ıs Salzsäure, zur Hälfte aus Salpetersäure bestand, aufgelöst, orauf der vierte Theil, der Vorschrift gemäss, mit Wasser erdünnt wurde, so dass $^1/_{20}$ des zweiten Maassglases genau e Auflösung $^1/_{80}$ Ducatens enthielt. Da in Hinsicht des chmelzgefässes nur im Allgemeinen eine offene Form vorgehrieben war, wurden hier kleine Gefässe aus guter Hafenasse in der Form bereitet, welche bei andern kleinen Schmelzefässen gewöhnlich ist, in denen öfter Augenglas geschmoln wird. Ein solches Gefäss wurde, da es bereits aufgetemert war, zwei Stunden vor dem Einlegen, in den Glasofen ebracht, blieb aber unglasirt, um jede fremdartige Glasmasse entfernen.

Es wurde um 6 Uhr Abends folgende Masse abgewogen:

4 Pfund der Fuss'schen Schmelze, nachdem dieselbe ganz fein gerieben war,
6 Loth krystallisirter Borax, ebenfalls fein gerieben,
$^3/_4$ - Zinnoxyd,
$^3/_4$ - Antimonoxyd,
die Auflösung von $^4/_{80}$ Ducaten.

Die Ingredienzien wurden in einem gläsernen Gefäss mit nem gläsernen Löffel sehr genau gemischt, das Gemeng erelt das Ansehen von grauem feuchtem Sand. Um 8 Uhr Abends urde die Masse mit einer Schaufel in den Tiegel gelegt; sie hielt sogleich beim Einlegen eine dunkle Farbe, und schmolz 15 Minuten zusammen. Die Hitze des Glasofens war nicht gross, als dass sie ein schwach gefärbtes Braunsteinglas

entfärben konnte, und wurde 12 Stunden lang so gleichmässig als möglich gehalten, da dieses als die kürzeste Zeit und als nothwendig vorgeschrieben war. Um 8 Uhr Morgens wurde der Tiegel gefüllt aus dem Glasofen genommen, und im Temperofen gehörig abgekühlt. Er wurde hierauf zerschlagen, die Glasmasse zeigte aber deutlich, dass die Farbe gänzlich durchgegangen war, indem ein oben braunes, unten klar ins Grünliche fallendes Glas vorgefunden wurde, welches auch bei der Aufwärmung nicht die geringste Veränderung erlitt.

Die marmorirte Oberfläche des Glases zeigt deutlich, dass eine Färbung Statt gefunden, welche sich aber verloren hatte, während unten ein grünlich entfärbtes Glas sich bildete. In dünnen Stücken zeigt sich auch ein trüber Anlauf, der beim Rubinglas vorkommt. Dieses Glas ist während der Schmelzung nicht gerührt, wozu auch keine Anweisung war, und da es sich immer kochend bewegte, schien auch eine mechanische Hülfe zur Verbindung der einzelnen Theile nicht nöthig. Aus diesem ganz nach der Vorschrift des Dr. Fuss gemachten Versuch erscheint es deutlich, wie die Versuche desselben nicht in einem Glasofen gemacht sein können, in welchem andere Glasarten bereitet werden. Wahrscheinlich sind dieselben in einem kleinen Versuchsofen, der andere Zwecke hatte, angestellt *).

Jedoch muss bemerkt werden, dass ein kleiner Theil der eingelegten Masse in der eisernen Kelle zurück geblieben war, welche während des Einlegens sogleich geschmolzen, und sehr schöne rothe Stellen in dem unvollkommen geschmolzenen Glas zeigte.

Es wurde, um Versuche im Kleinen anzustellen, ganz streng nach der Vorschrift des Dr. Fuss der ganze Rubinsatz auf ein Pfund Schmelze reducirt, mit aller Vorsicht bereitet, und nach einer halben Stunde in folgender Art benutzt:

1) Wurde eine kleine Quantität davon auf eine eiserne Schaufel geschüttet und diese in den Glasofen gehalten, worauf sich sogleich ein emailartiges Glas bildete, welches zwar sogleich lebrig wurde, aber einen schönen rosenrothen Stich der Oberfläche zeigte. Beim durchgehenden Licht zeigte es das

*) Das Schmelzen des Rubinglases zu Hoffnungsthal geschah in einem kleinern Versuchsofen. Der Red. d. V. d. V. z. B. d. G.

schöne Blau, welches durch Gold bereitet werden kann, so bald man die Goldauflösung mit Pottasche niederschlägt, was bei der Glas- und Porzellainmalerei öfter vorkommt. —

2) Wurde in ganz kleinen Tiegeln, die 4 bis 5 Loth Gemeng hielten, diese Masse an den sogenannten Nabellöchern des Glasofens geschmolzen. In 10 Minuten war das Glas völlig rein, worauf es auf polirte Platten gegossen wurde. Nach dem Erkalten zeigte sich ein gelbes reines Glas, welches bei einer nachmaligen Erwärmung am Feuer sogleich die schönste Rubinfarbe annahm, ohne auch nur eine Spur von Leber zu zeigen. Die Farbe des Rubins ist sehr feurig, geht mehr ins Orange, als ins Violette über. Als die Schmelzung 15 Minuten währte, war noch keine Aenderung wahrzunehmen, wurde sie aber länger gehalten, so zeigten sich dunkle Streifen, und nach 30 Minuten ging die Farbe so durch, wie der vorige Versuch zeigte.

Diese Versuche bestätigen wohl die Vermuthung, dass sich das Fuss'sche Verfahren nicht für den Glasofen eignet, und dass er über die Schmelzzeit, die zur Rubinfärbung nöthig, im Irrthum ist. Dass dieses auf diese Weise bereitete Rubinglas weder zu Gefässen, noch zum Ueberfangglas brauchbar sein kann, ist leicht einzusehen *). Es ist ein zu leichtflüssiges Bleiglas, vielleicht zu Pastenabdrücken u. s. w. zu gebrauchen. Aber dass die Hervorbringung der Rubinfarbe auf diese Weise herzustellen ist, wird dadurch unwiderleglich bewiesen.

In der Absicht, die Wirkung der Fuss'schen Methode auf die andere Schmelze zu beobachten, da sich seine Schmelze nicht zu Glasgefässen eignet, wurde die früher gefertigte Schmelze in folgender Art gesetzt:

12	Pfund Kyrstallglasschmelze, sehr fein gerieben, hierauf	$2^1/_4$ Loth	Zinnoxyd,
		$2^1/_4$ -	Autimonoxd,
1	- 4 Loth krystallis. Borax,	Auflösung von	$^{15}/_{80}$ Ducaten.

Dieses Verhältniss ergiebt sich aus der Fuss'schen Anweisung sehr deutlich, und der etwas grössere Goldzusatz ist von ihm selbst angerathen, und erscheint beim härtern Glas sehr anwendbar. — Die Mischung wurde ebenfalls in einem gläsernen Hafen sorgfältig bereitet, nahm aber nicht so leicht die Auflösungsfeuchtigkeit an, wie die vorige, daher das Ge-

meng in der warmen Stube etwas zur Verdunstung hingestellt wurde.

Ein kleiner Versuch in einem 4 Loth fassenden Tiegel (dem vorhergehenden gleich) zeigte, dass die Masse bei derselben Hitze in 60 Minuten nicht so rein wurde, als die vorige in 10 Minuten, auch zeigte sich beim Ausgiessen nicht die gelbliche Farbe, welche den Rubin anzeigt. Die so geschmolzene Probe lief auch nicht roth an.

Das vorher beschriebene Gemeng wurde in einem neuen Tiegel, der gehörig glasirt und aufgetempert war, um $7\frac{1}{2}$ Uhr Abends eingelegt, und war in 4 Stunden blank geschmolzen. Die ausgenommene Probe zeigt das reine Krystallglas ohne Färbung, und derselbe Fall war bei allen immer nach 2 Stunden wiederholten Proben. Nach zwölfstündiger Schmelzzeit wurde das Glas mit der Kelle herausgenommen und auf Thonscherben in den Kühlofen gebracht, um in Stücken verarbeitet zu werden. Es zeigte sich aber beinahe gar keine Färbung, so oft auch die Aufwärmung versucht, und auch das Anräuchern vorgenommen wurde. Nur einzelne Stücke nahmen einen rosenrothen Stich an.

Aus diesem Versuch ist zu entnehmen, dass das Bleioxyd, welches in dieser Schmelze nur sehr sparsam enthalten ist, eine grosse Rolle beim Fuss'schen Rubin spielt, und keineswegs das Goldglas entfärbt, was früher hier, wie auch von Andern (s. Hermbstädt's Rathgeber bei der Emailbereitung), angenommen wurde. Auch ist zu bemerken, dass bei dem hier bekannten Kunckel'schen Recept der ganze Goldpurpur eines Ducatens auf oben angenommene Quantität Schmelze (wo nur $\frac{15}{80}$ also nicht $\frac{1}{5}$) gebraucht wird.

Es kommt also darauf an, nach den Bestandtheilen der Fuss'schen Anweisung ein härteres, zur Bearbeitung geschicktes, Glas zu setzen, und die richtige Schmelzzeit zu beobachten. Es wurde hiernach eine neue Schmelze von

12 Pfund schlesischem Quarz, 2 Pfund ungarischer Pottasche,
16 - Mennige, 2 - Salpeter

*) Diess hat aber auch der Preisbewerber selbst bemerkt, und ausdrücklich angeführt, dass der Glassatz härter gesetzt werden müsse, wenn er zu Hohlglas verarbeitet werden soll.

Der Red. d. V. d. V. z. B. d. G.

esetzt, wonach der Quarzgehalt verdoppelt wurde. Die Schmel-
ung ging wieder sehr rasch vor sich, und die Proben fielen
lar, ins Bläuliche spielend, aus. Nach 12stündiger Schmel-
ung wurde das Glas ausgeschränkt, und fiel bedeutend weis-
er, als bei der frühern Probe aus, obgleich sich der Boden
elblicher zeigte. Zur Bearbeitung aus dem Tiegel war auch
ese Schmelze nicht zu gebrauchen, indem sie sogleich von der
feife ablief.

Sehr auffallend war die grosse Elasticität, welche dieses
las beim Ausschränken zeigte, indem sich Fäden bildeten,
elche sich ungewöhnlich biegen liessen. Wurde ein solcher
aden mit Mühe zerbrochen, so zerstäubte die übrige Glas-
asse gleich den Glastropfen.

Mit vorstehender Schmelze wurde, nachdem sie fein ge-
ossen (wobei alle Eisentheile zu vermeiden), folgender Satz
reitet:

12 Pfund Schmelze, $2^1/_4$ Loth Zinnoxyd,
1 - 4 Loth Borax, $2^1/_4$ - Antimonoxyd,
Auflösung von $^{15}/_{80}$ eines Ducatens.

Sie erhielt beim vorsichtigen Zusammenrühren eine dunkel-
raue Farbe und mässige Feuchtigkeit. Die Fritte wurde um
) Uhr in den Tiegel gelegt, in welchem die Schmelze berei-
t war; es entstand in einer Stunde ein sehr leichtflüssiges
las, welches zur Bearbeitung aus dem Tiegel sich durchaus
cht eignete. Nach 2 Stunden wurde das Glas stark durch-
erührt und mehrmals abgefähmt, d. h. die Oberfläche gereinigt.
uf der Oberfläche zeigte sich eine kirschrothe Farbe, welche
uch die Proben hatten. Nach 4stündiger Schmelzung wurde
e ganze Masse mit einem Löffel in möglichst grosser Quan-
ät aus dem Tiegel genommen, und zur Abkühlung in einen
opf des Kühlofens gebracht, in der Hoffnung, das Heraus-
hmen und Zerschlagen des Tiegels zu vermeiden.

Die auf diese Weise gewonnenen Glasstücke sind, beson-
rs sobald sie dick ausfallen, stark schlierig, haben mehr oder
eniger kirschbraune Streifen, aber die Grundfarbe ist gelb,
ie die Versuche des kleinen Tiegels früher gezeigt haben.

Nach völliger Abkühlung wurden die Glasstücke so viel
s möglich von allen Ansätzen gereinigt und sehr sorgfältig
ieder aufgewärmt. Es zeigte sich sogleich die schönste Ru-

binfarbe, zwar etwas hoch ins Orange fallend, aber ohne Leber, und theilte sich den Glasstücken mit. Mit einiger Sorgfalt konnten auch Gefässe davon bereitet werden.

Zwar zeigt dieses ganz schlierige Glas, dass die Mischung noch nicht völlig getroffen ist, es würde aber weniger diesen Fehler haben, wenn die Masse mit dem Gefäss selbst abgekühlt wäre, sich also das Glas mehr gesetzt hätte. Dagegen ist die Färbung sehr schön und gleichmässig, und wenn gleich Dr. Fuss selbst das Rubinglas, welches mehr ins Violette übergeht, dem feuerfarbnen vorzieht, so sind hierüber die Ansichten sehr getheilt, zumal das Kunckel'sche Rubinglas dieselbe Feuerfarbe hat. Meinerseits kann ich mir keine schönere Glasfarbe, wie die erhaltene, wünschen, und glaube ich auch, dass man sehr bald einen andern Stich durch Pottasche- oder Schmaltezusatz erlangen kann. — Dieser Versuch beweist hinreichend, dass auf diesem Wege das schönste Rubinglas zu erlangen ist.

Es wurde hierauf mit aller Vorsicht folgende Schmelze bereitet:

20 Pfund Kies, aus schles. Quarz,	2 Pfund	ungar. Pottasche,
16 - Mennige	$2\frac{1}{2}$ -	Salpeter,

welche nach 12stündiger Schmelzung (während der Glasschmelze) gehörig gerührt, abgefähmt, und darauf ausgeschränkt wurde. Sie wurde dann sehr fein gestampft, ohne dass Eisen dazu gebraucht wurde. Die Schmelze hatte ein sehr schönes, ganz farbenloses Glas, dem Krystallglas gleich, gegeben und hatte nicht mehr den Stich des Bleiglases, den die vorige Schmelze noch zeigte. An Gewicht hatte aber die Fritte so verloren, dass die Schmelzung wiederholt werden musste, um grössere Versuche zu machen.

Von dieser Schmelze wurden

	18 Pfund — Loth,		Zinnoxyd	$3\frac{3}{8}$ Loth,
hierauf Borax	1 -	22 -	Antimonoxyd	$3\frac{3}{8}$ -

Goldauflösung von $^{24}/_{80}$ eines Ducatens

in einem gläsernen Gefäss bereitet. Die Masse erhielt dieselbe graue Sandfarbe, wie beim vorigen Versuch, doch schien sie etwas feuchter, da der härtere Glassatz die Feuchtigkeit nicht so rasch aufnimmt.

Dieses Rubingeschmelz wurde in der Nacht um 2 Uhr in Tiegel gelegt, welcher nach zweimaligem Einlegen ziem-

lich voll wurde. Es muss hier bemerkt werden, dass von 2 bis 4 Uhr im Glasofen die gewöhnliche Schmelzhitze, von da ab aber gewöhnliches Arbeitsfeuer, welches viel geringere Hitze hält, unterhalten wurde. Die Schmelzung ging so rasch, als gewöhnlich, vor sich, und eine während derselben genommene Probe zeigte ein zwar klares Glas, welches aber sogleich lebrig wurde und ins Blauviolette überging. Es wurde dieses Glas drei Mal stark gerührt, und um 8 Uhr, also nach 6stündiger Schmelzung (wovon 2 Stunden auf die Schmelz-, 4 Stunden auf die Arbeitshitze fallen), gehörig zur Arbeit abgefähmt.

Die hiesigen Glasmacher, welche sonst schon oft Rubinglas nach der Kunckel'schen Anweisung gearbeitet hatten, machten den Vorschlag, sogleich aus dem Tiegel mehrere Stücke so rasch zu arbeiten, dass der Rubin nicht anlaufen könne. Es wurden hiernach mehrere Stücke, als ein Pokal, Teller, von stärkerem Glas, und auch dünnere Trinkgläser ungefähr von der Hälfte der Masse gearbeitet. Die andere Hälfte der Masse wurde mit dem ganzen Tiegel um 9 Uhr aus dem Glasofen genommen, und ganz der Vorschrift des Dr. Fuss gemäss in dem Temperofen abgekühlt.

Bei der Bearbeitung des Glases aus dem Tiegel fand sich ein überaus reines, völlig klares Glas vor, welches, da die Bearbeitung so schnell als möglich vor sich ging, nur einen gelblichen, topasartigen Stich zeigte. Bei der geringern Hitze des Glasofens liess sich dasselbe zu allen Formen bearbeiten. Bei den aus freier Hand bearbeiteten Gläsern ist es natürlich, dass der obere Theil, welcher die Glocke bildet, am häufigsten dem Temperaturwechsel während der Arbeit ausgesetzt war, und daher auch roth anlief. Die zur Formgebung nöthigen Abschnitte zeigen diess am deutlichsten.

Die auf diese Weise gearbeiteten Gläser erhielten, im Kühlofen abgekühlt, eine etwas gelbliche Farbe. Diess ist besonders der Fall, wenn sie in einen warmen, mit anderm Glas gefüllten, Kühltopf kommen. In einem ungefüllten Kühltopf nahm aber ein Pokal schon während der Abkühlung im Kühlofen eine dunklere, rauchtopasartige, ins Röthliche spielende Farbe an. — Es wurden auch Versuche gemacht, das aus dem Tiegel genommene Glas sogleich bei der Arbeit, durch öfteres Zurückziehen und Braten, anlaufen zu lassen. Es nahm

auch bald die schöne dunkle Rubinfarbe an, wurde aber lebrig, und zwar nicht allein auf der Oberfläche, sondern durch und durch. Bei dünnen Arbeiten zeigte sich auch die blauviolette Farbe.

Am Abend wurde der sorgfältig abgekühlte Tiegel aus dem Temperofen genommen und zerschlagen, um die Glasstücke nach der Fuss'schen Anweisung zur weitern Bearbeitung zu benutzen. Es fand sich das schönste, reinste Glas, was Referent je gesehen hat, und welches von der Reinheit der Materialien und der vollständigsten Schmelzung zeigt. Die Glasstücke, sobald sie von der Oberhaut und dem Hafenansatz gesäubert sind, gleichen dem reinsten Bergkrystall, haben die Farbe des besten Goldtopases und scheinen wie zur Nachahmung desselben bereitet.

Es kann dabei nicht unbemerkt bleiben, wie sichere Zeichen andeuten, dass es die höchste Zeit gewesen, die Masse nicht länger im Ofen zu schmelzen, als die angegebenen 7 Stunden, indem sich am Boden des Tiegels schon eine entfärbte Schicht gebildet hatte.

Es wurde nun zur weitern Bearbeitung des oben erwähnten Rubinglases geschritten. Die bereits aus dem Tiegel gearbeiteten Gegenstände wurden vorsichtig im Kühlofen aufgewärmt (diese Procedur ist in jeder Glashütte hinreichend bekannt), und wieder am Nabel angeheftet, und so dem Arbeitsfeuer aufs Neue ausgesetzt. Die Erwärmung, welche durch öfteres Zurückziehen unterbrochen wird, erreicht den Grad, dass auf die Form noch gewirkt und dieselbe verändert werden kann. Die stark gearbeiteten Gegenstände, als der Pokal, Teller u. s. w. liefen sehr gut und gleichmässig in der oben erwähnten orangeartigen Rubinfarbe an, so dass in dieser Hinsicht nichts zu wünschen übrig blieb. Bei den dünner gearbeiteten Sachen, besonders den Glocken der Wein- und Wassergläser, war das aber nicht der Fall, indem gerade nach Verhältniss der Schwäche des Glases ein viel langsameres, ungleiches Anlaufen Statt fand. Sobald dieses Aufwärmen aber übertrieben wurde, zeigte sich an dünnen Stellen die violettblaue Farbe, welche mit Leber verbunden ist.

Dieselbe Erscheinung findet bei dem nach dem Kunckel'schen Recept aus Goldpurpur gearbeiteten Rubinglas in einem

:h höhern Grade Statt, und ist ein Umstand, welcher sehr
berücksichtigen ist, wenn man die auffallende Erscheinung
Rubinanlaufens, d. h. der Farbenveränderung selbst, er-
ren will.

Ueber die Rubinfarbe ist zu bemerken, dass sich dieselbe
Glas nur dann gut ausnimmt, wenn sie völlig gesättigt,
ftvoll erscheint, und dass eine Verdünnung derselben immer
nen angenehmen Eindruck macht. Es ist diess bei mehreren
asfarben der Fall. Die blaue Farbe muss z. B. ganz gesät-
t sein, um schön zu erscheinen, bei einer Verdünnung ent-
ht eine sehr unangenehme, ins Grünliche übergehende Farbe.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, durchs blosse An-
ichern mit Kiehnholz die Farbe hervorzubringen, welcher nur
stätigte, dass der Rauch selbst *keine* Wirkung hat.

Es wurde zur Bearbeitung der aus dem Hafen geschlage-
n schönen Stücke Glas geschritten, nachdem dieselben sorg-
ltig in der Schleiferei von allem Hafenansatz und der Ober-
ut gereinigt waren. Schon bei der Aufwärmung vor den
rbeitslöchern veränderte sich die Farbe sehr stark, und ging
mer mehr ins Rubinrothe über. Dieses vermehrte sich wäh-
nd der ganzen Arbeitszeit, da solche Stücke erst aufgewel-
rt, und dann auf die Pfeife gebracht werden müssen, daher
i der eigentlichen Formirung des Glases keine Farbenverän-
rung mehr Statt finden konnte.

Man versuchte ebenfalls Teller, Pokale, Weingläser u. s.
. zu fertigen, es fand sich aber, dass die Bearbeitung aus
eier Hand mehreren Schwierigkeiten unterworfen war, indem
hon die Weiche der Substanz viele Hindernisse in den Weg
gte. Wenn mehrere Glasstücke, zum Zweck nöthig, zusam-
engeschmolzen wurden, so fanden sich oft Luftblasen vor,
elche das Glas verunzierten. Auch im böhmischen Rubin
be ich gewöhnlich diese Fehler gefunden.

Auf diesem Wege lässt sich aber das Glas dünner bear-
iten, ohne die Fehler des ungleichen Anlaufens zu zeigen,
e oben bemerkt sind, jedoch nimmt sich so das dünne Rubin-
las nicht vortheilhaft aus. —

Selbst die schönsten Glasstücke, so rein das Glas auch
ar, zeigten nach der Bearbeitung einen wellenartigen Ein-
ruck, besonders in der Glocke, welches nicht von Schlieren,

sondern von der Bruchseite der Stücke entstand. Die Zusammensetzung einzelner Glasstücke zu einem Glas war etwas schwierig, daher auch nach der Abkühlung, so sorgfältig diese auch bewirkt wurde, die angesetzten Füsse der Weingläser und Pokale zersprangen. Hieraus ergiebt sich deutlich, dass die Bearbeitung] des Rubinglases aus dem Tiegel grosse Vorzüge vor der aus zerschlagenen Glasstücken hat. Dr. Fuss mag bei seiner Anweisung die böhmische und schlesische Art, das Glas nur in Formen zu bilden, vor Augen gehabt haben. Dazu kommt, dass das Herausnehmen der Tiegel aus dem Glasofen, die Heizung der Abtemperung, und besonders das Zerschlagen der Gefässe eben so schwierig, als kostbar ist, so dass dagegen die Ersparung an Gold gegen den Goldpurpur in keinen Betracht kommt.

In der Absicht, ein noch härteres Glas zur bessern Bearbeitung aus freier Hand zu erhalten, wurde von der Schmelze ein bedeutender Theil der Mennige weggelassen, und folgender Satz bereitet:

40 Pfd. Kies von schlesischem Quarz,	4 Pfd.	Salpeter,
24 - Mennige,	6 -	ungar. Pottasche.

Es wurde über 12 Stunden in der Schmelzhitze geschmolzen, gehörig ausgeschränkt. Die Schmelze zeigte sich hart, gab keine Fäden, und war stark bläulich. Es wurden hierauf, nachdem dieselbe fein gestossen,

20 Pfund Schmelze,	$3^3/_4$ Loth	Zinnoxyd,
1 - 28 Loth Borax,	$3^3/_4$ -	Antimonoxyd,

Auflösung von $^{26}/_{80}$ Ducaten

genommen, und im Ganzen 6 Stunden, nämlich 2 Stunden in der Schmelzzeit, 4 in der Arbeitszeit geschmolzen. Dieser Versuch missrieth gänzlich, indem die daraus gearbeiteten Geschirre gar keine Farbe annahmen. Keine Aufwärmung, keine Anräucherung brachte die geringste Aenderung hervor, nur einzelne ganz gebratene Stücke nahmen eine Rosafarbe an.

Der eigentliche Grund dieses gänzlichen Missglückens ist nicht wohl einzusehen. Es waren ganz dieselben Materialien, welche beim vorigen Versuch angewendet wurden. Vielleicht das spätere Versuche einige Auskunft darüber geben, denn die blosse Abnahme der Mennige scheint es nicht bewirken zu können.

Es wurde nun ganz wieder in das Verhältniss hinein-
gangen, welches bereits das beste Resultat gegeben hatte,
mlich:

20 Pfund schlesischer Kies, 2 Pfund ungarische Pottasche,
16 - Mennige, $2\frac{1}{2}$ - Salpeter.

Es wurde, um gehörigen Vorrath von dieser Schmelze zu
halten, drei Mal gesetzt, denn beim Schmelzen und Aus-
hränken geht gewöhnlich sehr viel vom Gewicht verloren, so
ss ich von diesem Satz gewöhnlich nur 18 Pfund Schmelze
stossen erhielt. Beim Ausschränken war der Satz so zähe
e sonst, und spielte ins Gelbliche, besonders am Boden. Es
rden hierauf

20 Pfund Schmelze, $3\frac{3}{4}$ Loth Zinnoxyd,
1 - 28 Loth Borax, $3\frac{3}{4}$ - Antimonoxyd,
Auflösung von $\frac{26}{80}$ Ducaten genommen.

Zum Versuch war statt eines holländischen ein kremnitzer
caten ganz in beschriebener Art aufgelöst, um zu sehen, ob
e Legirung des Goldes einen Einfluss habe.

Die Mischung wurde nach 6 Stunden Schmelzzeit, wäh-
nd sie gehörig gerührt und abgefähmt war, aus dem Tiegel
allen Arten Gefässen bearbeitet, wobei das Anlaufen wäh-
nd der Arbeit so viel als möglich vermieden wurde. Es zeig-
n sich nicht allein sogleich alle Zeichen des völligen Gelin-
ens, sondern auch bei dem nachherigen Aufwärmen lief der
ubin sehr schön an. Gegen den früheren gelungenen Versuch
ar kein grosser Unterschied zu bemerken, obgleich die Farbe
och etwas lebhafter, nicht so stark ins Gelbliche fallend, er-
hien. Das Glas war sehr rein, spielte unangelaufen ins To-
asfarbige; bei der Aufwärmung ertrug es, oder forderte es
elmehr, eine stärkere Glühhitze, als der erste gelungene Ver-
ch, welches vielleicht der grösseren Masse zuzuschreiben ist.
esonders liefen daher die Füsse der Pokale und Weingläser
hwerer an, weil sie beim Aufwärmen dem Feuer nicht so
ark, als die Glockentheile, ausgesetzt werden können. Da-
egen liessen Schalen und Teller u. s. w. nichts zu wünschen
brig.

Bei einer genauen Prüfung zeigte sich hier dasselbe, was
h bei dem Kunckel'schen Rubin bemerkt habe, dass die ersten
rbeiten aus dem vollen Tiegel schwerer anlaufen, und leichter

ins Violette und Lebrige übergehen, als was aus der Mitte des Tiegels gearbeitet wird; dass dagegen der Tiegelgrund fast zu geschwind roth anläuft.

Diese Erscheinung ist um so mehr zu berücksichtigen, als sie zeigt, dass man nicht zu grosse Gefässe mit Rubin setzen darf, obgleich es den Arbeitern leichter würde, grössere Gegenstände daraus zu machen. Ferner giebt diese Erscheinung auch wohl den Beweis, dass zu manchen Arbeiten das Abkühlen des ganzen Schmelzgefässes nothwendig sein mag, da man alsdann die Glasstücke schon unangelaufen nach der gelben Farbe sortiren kann.

Nach diesen wiederholten völlig gelungenen Versuchen lässt sich das Gelingen des Rubinglases auf keiner Glashütte bezweifeln, welche genau diese Vorschriften befolgt.

Die hiesige Zechlinsche Glashütte besitzt aus der Zeit, wo sie aus Potsdam hierher verlegt wurde, drei Recepte zur Anfertigung des Rubins, welcher damals als die grösste Höhe der Glasmacherkunst betrachtet wurde. Sämmtliche Recepte haben viel Uebereinstimmendes, gewöhnlich ist hier aber eins zur Norm angenommen worden, welches vom 9. Juli 1738 als probat bezeichnet, also wahrscheinlich hier an dem Tage zuerst erprobt ist. Dieses alte Recept lautet also:

„*Richtiger Rubinsatz auf einen Ducaten.*“

„Den Ducaten ganz klein und dünn geschlagen, in kleine Stücke geschnitten, und in ein kleines Kölbchen gethan, 1 Loth Scheidewasser, 3 Loth Spiritus Salis und 1 Quentchen Salmiak auf das Gold gegossen, und in die Wärme gestellt, bis es aufgelöst.“

„*Erstlich* nimmt man 1 Loth gutes englisches oder nürnberger Zinn, auch in ein Kölbchen, und giesst 5 Loth 1 Quentchen Scheidewasser, $1\frac{1}{2}$ Loth Salzwasser dazu, so löst es sich auf.“

„*Zweitens.* Dann nimm eine gläserne Flasche, giesse 4 Maass reines Brunnenwasser darein, und den ganzen Satz in die Flasche, das aufgelöste Gold und Zinn. Hierzu nimm

$2\frac{1}{4}$ Pfund feinen Sand, $\frac{1}{2}$ Pfund Borax,
1 – gut geläuterten Salpeter, 2 Loth Arsenik,
2 Loth rothen Weinstein.“

rittens. Schränke und rühre es wohl 1 bis 5 Mal.

iernach nimm einen reinen Topf, vorher ausgekocht und mit einem Wasser getrocknet, danach thue alle Species hinein, etze es zu einem Kohlenfeuer und rühre es während des Kohens wohl durch einander mit einer hölzernen Kelle oder Löfel, bis es nach und nach eingekocht ist, so nimm Alles herus, fein rein nimm das Pulver oder die Materie, nimm so viel uten Krystall, der nicht gefärbt gewesen, sondern vorher ausеschränkt ist worden, so schwer als die ganze Materie oder 'ulver, und menge das Glas wieder zu Pulver durch einander ı einem Tiegel, der vorher rein verglast ist. Wenns lauter ist, nd läuft zu Schwarz an, nimmt man mehr von dem geschränken Krystall, und rührt es unter einander, bis die Couleur gut st. Das Anlaufen muss im Aschofen geschehen, mit fettem Kienolz und wohl in Acht genommen, dass es nicht schmelzt oder pringt.“ „Probatum est.“

Ein anderes Recept giebt die Quantität des Krystallglases dessen Mischung vorher angegeben) auf 6 Pfund an, womit ngefangen und zugelegt wird. Doch hat der hiesige Gebrauch eit langen Jahren 12 Pfund Krystall festgesetzt.

Der auf diese Weise gewonnene Goldpurpur, Materie geannt, muss, wenn er gut gerathen ist, eine dunkelviolette Farbe aben, und es ist kein Erfolg zu erwarten, wenn er nur grau t. Auf die Schmelzzeit ist im Recept nicht Rücksicht geommen, sie wird hier gewöhnlich zu 14 bis 16 Stunden anenommen, so dass des Abends um 6 Uhr eingelegt, am anern Morgen um 8 Uhr gearbeitet wird.

Von diesem Rubin sind noch sehr schöne Stücke aus älrer Zeit, selbst mit Vergoldung, im Besitz der Hütte. In teren Zeiten, selbst bis zu den Jahren 1780 bis 85, sind öfr Bestellungen höherer Personen darauf gemacht, und es waп Glasmacher vorhanden, welche mit der Anfertigung genau escheid wussten. Die hiesige Hütte hatte das Privilegium, ch im Königl. Forst die schönsten Kiehnstämme zum Anräuern des Rubins zu holen. Nach der Versicherung der älteen Glasmacher wird es als ein sehr gutes Zeichen gehalten, enn der bearbeitete Rubin völlig klar, ganz farbenlos ist, und hwer anläuft. Der ältere soll oft 14 Tage hinter einander aufewärmt und geräuchert sein, ehe er die Farbe erhielt.

Während des Jahres 1817 wurden hier viele Arbeiten für

Se. Königl. Hoheit den Kronprinzen, als Andenken seines hohen Besuchs, gemacht, welche aber sämmtlich nicht zu den Meisterstücken zu rechnen sind. Seit 15 Jahren habe ich sehr häufig, besonders zur Glasmalerei, den Rubin nach jenem Recept, aber mit abwechselndem Glück, arbeiten lassen, indem eine Menge Zufälligkeiten eintreten können, welche sich nicht vorhersehen lassen. Noch bemerke ich, dass der Boden des Gefässes, in welchem dieser Kunckel'sche Rubin gearbeitet wird, gewöhnlich mit vielem desoxydirtem Gold bedeckt ist, so dass man glauben kann, dass nur sehr wenig Gold sich mit dem Glas verbunden hat.

Nach meiner Ueberzeugung wird jede Glashütte durch die Angaben des Dr. Fuss, und meine vorstehend geschilderten Versuche, in den Stand gesetzt, Rubinglas sicher bereiten zu können, und ist die Absicht eines Hochgeehrten Vereins bei der Preisaufgabe von 1829 als erfüllt zu betrachten. Die Verdienste des Preisbewerbers bestehen meines Erachtens darin:

1) dass er gezeigt hat, dass die mühsame Darstellung des Cassius'schen Purpurs nicht nöthig ist, um dem Glase eine Rubinfarbe zu geben, sondern dass vielmehr die Purpurbildung im Glas vorgenommen, die sicherste Wirkung bedingt;
2) hat er ein beträchtliches Ersparniss an Gold gegen das frühere Kunckel'sche Verfahren bewirkt, indem jetzt nur ¼ der früher nöthigen Goldmenge ausreicht;
3) hat er gezeigt, dass ein Zusatz von Bleioxyd die Rubinfarbe nicht zerstört, vielmehr begünstigt, und
4) endlich das Vorurtheil, als ob das Anräuchern, das Anblaken des fertigen Rubinglases, zur Erzeugung der Farbe nothwendig sei, widerlegt.

(Zugleich überreichte ich Einem Hochgeehrten Verein einen Pokal, eine Zuckerschale und ein Flacon von Rubinglas, nach der Methode des Preisbewerbers gefertigt, um über den Farbeton sich gefälligst auszusprechen.) Meinerseits finde ich in der bestimmten Abweichung des Farbetons von dem böhmischen, namentlich dem Neuwalder Rubin, ein befriedigendes Resultat, indem unser Glas nicht blos im reflectirten, sondern auch bei durchgehendem Licht die Rubinfarbe zeigt und sich zu Prachtgefässen eignet. Eine grössere Farbeintensität wird leicht zu erreichen sein *).

*) Später hat der Regierungsrath Herr Metzger noch einen

Um den gelblichen Stich durch Zusatz von Kobaltoxyd zu beseitigen, wurde darauf eine Reihe von Versuchen angestellt. Der Preisbewerber bemerkt hinsichtlich des Kobaltoxyds, dass ein Zusatz von 1 Gran auf das Pfund Geschmelz keinen Farbeunterschied bedinge.

Das Geschmelz wurde ganz nach dem durch die früheren Versuche als zweckmässig bewährten Verhältniss, nämlich aus

20	Theilen pulverisirtem Kies,	2	Theilen	ungar. Pottasche,
16	- engl. Mennige,	$2\frac{1}{2}$	-	krystallis. Salpeter

in hinreichender Quantität bereitet, um die ganze Versuchsreihe damit durchzuführen, und zu dem Zweck noch gehörig ausgeschränkt und feingestossen. Mehrere seitdem gemachte Proben haben die Gewissheit gebracht, dass dieses Geschmelz immer gleiche Resultate giebt, und sich auch zur Bearbeitung aller Gegenstände eignet.

Ueber die Färbungskraft des Kobaltoxyds wurden zuförderst die nöthigen Versuche mit dem Geschmelz im Kleinen gemacht, und zwar 1) mit boraxsaurem, 2) mit kohlensaurem, und 3) mit reinem, schwarz geglühtem Kobaltoxyd. Die Versuche zeigten bei 1 und 2 eine ganz gleiche Wirkung, indem ein schön blaues Glas entstand, welches in seiner Sättigung rein blau blieb, dagegen machte 3 bei gleichem Verhältniss eine viel lebhaftere, ins Indigo übergehende Farbe, ganz nach der Art, wenn das Glas mit feiner Schmalte gesättigt wird.

Erster Versuch. In einem neuen Tiegel wurden nun

20 Pfd. Schmelze,	$3\frac{3}{4}$ Loth Antimonoxyd,
1 - 28 Loth Borax,	Auflösung von $^{26}/_{80}$ Ducaten
$3\frac{3}{4}$ - Zinnoxyd,	$\frac{1}{2}$ Quentchen boraxsaures Kobaltoxyd

gesetzt, also $1\frac{1}{2}$ Gran auf das Pfund. Die Schmelzung währte 6 Stunden, während sich in den letzten 2 Stunden die Ofenhitze bedeutend mässigte. Das Resultat war ein hellblaues Glas, welches sehr leicht bei der nachmaligen Erwärmung anlief, wobei man aber durchaus keine Abnahme des gelben Stichs be-

Pokal eingesendet, welcher aus völlig fehlerfreiem Glas gearbeitet, obschon der Farbe mehr Blut, wie der Glasmacher sich ausdrückt, zu wünschen wäre. Es ist ein Versuch mit einer grössern Menge Glas angestellt worden, welcher ein gutes Resultat gegeben hat.

Der Red. d. V. d. V. z. B. d. G.

merkte, vielmehr hat das Glas solche Neigung zur gelben Farbe, dass man es kaum roth nennen kann.

Zweiter Versuch. Der zweite Versuch wurde mit kohlensaurem Kobaltoxyd ganz in der Art angestellt, wobei auf dieselbe Quantität ⅔ Quentchen, also 2 Gran auf das Pfund Geschmelz, kamen Alles wurde genau wie vorher beobachtet. Das Resultat war dem ersten ganz ähnlich. Hierbei ist zu bemerken, wie eine aus dem Tiegel genommene Glasprobe zu viel bessern Resultaten Hoffnung machte, wie überhaupt die Oberfläche des Glases sich besser zeigte, als der andere Inhalt.

Dritter Versuch. Es wurde hierauf zu 20 Pfd. Geschmelz ½ Quentchen reines, schwarz geglühtes Kobaltoxyd genommen, welches wahrscheinlich das Verfahren ist, dessen sich Herr Matterne bedient. Das Resultat ist sehr auffallend, indem es das dunkelblaue Glas hervorbrachte. Dieses Glas läuft ungeachtet der blauen Farbe sehr leicht ganz roth an, ohne jedoch in den dickern Stellen den gelblichen Stich ganz zu verlieren.

Vierter Versuch. Es wurde nun die Quantität des Kobaltoxyds bis auf 2 Gran aufs Pfund Geschmelz gesteigert (⅔ Quentchen auf 20 Pfund), das Glas lief, obgleich die blaue Färbung sich dadurch noch erhöhte, dennoch stark an.

Fünfter Versuch. Es wurde, um das günstigste Resultat zu erhalten, zu dem Versuch 3 zurückgekehrt. Die Resultate sind von der Art, dass man diesen Rubin von dem, welcher gewöhnlich aus Böhmen kommt, schwer unterscheiden kann.

Endlich ist noch ein Versuch gemacht worden, Klingglas mit Rubinglas zu überfangen. Diese so plattirten Gläser haben in den böhmischen Bädern dieses Jahr sehr gefallen, und da man den Abgang des Rubinglases dazu brauchen kann, so mag die Anfertigung wenig kostbar sein.

Sämmtliche mit Proben belegte Versuche zeigen hiernach:

1) Dass allerdings die Beimischung von Kobaltoxyd, bis auf einen gewissen Grad, den gelblichen Stich vertreibt, dagegen dem Rubinglas eine dunkle Farbe giebt, welche dem wahren echten Rubin fremd bleiben sollte.

2) Dass dagegen das, in dieser Art nach der Fuss'schen Methode gemachte Glas noch immer ganz die Schönheit des böhmischen Rubins beibehält, und

3) dass diese Versuche aufs Neue die Richtigkeit der Fuss'schen Methode, auf dem kürzesten und leichtesten Wege Rubinglas hervorzubringen, bezeugen, indem die auf diese Art dem Glas beigemischte Goldauflösung so kräftig ist, dass sie bei der Wiederaufwärmung alle Hindernisse anderer Färbung besiegt.

Zum fernern Beweis dieser Bemerkung habe ich hinzuzufügen, wie mehr als 20, theils hinter einander folgende, theils unterbrochene, Versuche gezeigt haben, dass die Färbung des Rubinglases nach der beschriebenen Methode *nie* fehlschlägt. Durch die Versuche, und nach mehreren Nachforschungen, muss ich die Fuss'sche Methode für neu und vollkommen sicher anerkennen, und kann die Hoffnung nicht aufgeben, die noch zu rügenden Mängel des Rubinglases auf anderem Wege, als durch Beimischung von Kobaltoxyd, zu beseitigen; ich bin nur durch den Ofenbau aufgehalten, die Resultate solcher Versuche gleichzeitig mitzutheilen.

2) Bericht der Abtheilung für Chemie und Physik über die Lösung der Preisaufgabe, Rubinglas darzustellen.

Berichterstatter Prof. Schubarth.

Die Preisaufgabe des Vereins, von deren Lösung im Vorstehenden die Rede ist, lautet folgendermaassen (Verhandlungen von 1834. S. 28):

Preisaufgabe, betreffend die Darstellung des Rubinglases aus dem Purpur des Cassius.

„Die *goldne Denkmünze*, oder deren Werth, und ausserdem *Vier Hundert Thaler* Demjenigen, welcher ein sicheres Verfahren angiebt, den Cassius'schen Purpur einmal wie das andere zu bereiten, und mittelst desselben Rubinglas von stets gleichem Verhalten darzustellen."

Der Versatz der Glasmasse in qualitativer und quantitativer Hinsicht, die Art und Weise, wie der Goldpurpur der Fritte zugesetzt wird, die nöthigen Zusätze zur Erhöhung der Farbe, so wie die Behandlung der Glasmasse beim Schmelzen und Verblasen des Hohlglases sind genau anzugeben. Der Versuch muss, bei genauer Befolgung der Vorschrift, stets glücken. — Ob die Gläser gleich beim Verblasen aus dem Tiegel rubinroth erscheinen, oder erst nach dem Anräuchern die Farbe erhalten,

ist gleichgültig. — Der Beschreibung des Verfahrens sind Proben von dem danach gefertigten Hohlgläsern beizufügen.

Die Preisaufgabe fordert also die Mittheilung: 1) einer genauen Vorschrift zur Anfertigung von Rubinglas, nach welcher der Versuch stets gelingen muss, 2) eines sichern Verfahrens, den Cassius'schen Goldpurpur, Behufs der Darstellung des erstern, zu bereiten.

Zu 1) Der Herr Dr. Fuss, welcher im Sommer 1833 auf der Glashütte des Herrn Benj. Matterne, zu Hoffnungsthal in Schlesien, mit der Anfertigung von Millefioriarbeiten beschäftigt war, musste zu diesem Behuf auch leicht schmelzendes Rubinglas bereiten. Vergebliche Versuche, dasselbe mit Cassius'schem Goldpurpur darzustellen, brachten ihn auf den Versuch, Goldauflösung und Zinnoxyd der Glasschmelze zuzusetzen, und so beim Schmelzen des Glases den Purpur im Glas zu bilden. Dass ihm dieses Verfahren gelungen, zeigen seine mit der Abhandlung eingesendeten Glasproben. Seine Abreise von der Hütte hinderte ihn, die gelungenen Versuche selbst weiter zu verfolgen, namentlich in Bezug auf Hohlglaserzeugung, hinsichts welcher er aber in seiner Preisschrift bestimmt angiebt, dass der Glassatz härter gesetzt werden müsse, als es bei seinen Versuchen, ein zu Millefioriarbeiten brauchbares Rubinglas zu gewinnen, nöthig war.

Die auf der Glashütte Zechlin, bei Rheinsberg, mit Sorgfalt und Umsicht angestellte Prüfung der Angaben des Herrn Preisbewerbers hat dargethan, dass nach der Vorschrift desselben Rubinglas auf dem leichtesten und sichersten Wege dargestellt werden könne; dass der Rubin, bis auf einen Stich ins Gelbliche, welcher zum Theil durch einen Zusatz von Kobaltoxyd sich beseitigen lässt, dem schönsten böhmischen Rubin gleichkommt; dass zur Darstellung desselben nur ¼ der Goldmenge erforderlich ist, die nach einem alten, von Kunckel herrührenden, Recept zur Darstellung von Rubinglas, welches der Herr Regierungsrath Metzger, Besitzer der Zechliner Glashütte, dem Verein mitzutheilen die Güte hatte, sonst dazu auf jener Hütte verwendet wurde. Endlich hat derselbe erwiesen, dass das sogenannte Anräuchern (Anblaken) nicht nöthig ist, sondern dass nur ein Anwärmen ohne Rauch erforderlich

ist, also von einer Desoxydation durch Kohlenstoff nicht die Rede sein kann.

Zu 2) Betreffend die Darstellung des Cassius'schen Goldpurpurs, hat der Herr Preisbewerber, welcher einen ganz andern, einfachern Weg der Darstellung von Rubinglas eingeschlagen, als die Preisaufgabe voraussetzte, nicht nöthig gehabt, besondere Untersuchungen anzustellen. Man glaubte bisher, dass Rubinglas *nur* durch Zusatz von fertigem Goldpurpur dargestellt werden könne; es war also nothwendig, bei der Abfassung der Preisaufgabe es dem Bewerber zur Bedingung zu machen, eine stets glückende, sichere Methode der Darstellung dieses Goldpräparats anzugeben.

Da es nun aber dem Herrn Dr. Fuss gelungen ist, ohne Zusatz von fertigem Goldpurpur, dessen Darstellung umständlich, mühevoll und kostbar, Rubinglas zu fertigen, und die mehrfach angestellten Prüfungsversuche die Sicherheit und Richtigkeit der Methode ergeben haben, dadurch also erwiesen ist, dass auf einem einfachern Wege sichere Resultate zu erreichen sind, so ist die Bereitung von Goldpurpur zu diesem Zweck nicht nur nicht nöthig, sondern sogar zwecklos. Es kann daher die Nichtangabe einer Methode, Goldpurpur sicher zu bereiten, seitens des Herrn Preisbewerbers nicht als ein Umstand betrachtet werden, welcher gegen die Zulässigkeit der Bewerbung streitet, im Gegentheil muss man es demselben Dank wissen, eine kürzere, sichrere und wohlfeilere Methode, Rubinglas darzustellen, angegeben zu haben.

Die Abtheilung für Chemie und Physik trägt daher bei dem Verein darauf an, dem Herrn Dr. Fuss die goldne Denkmünze und Vier Hundert Thaler zuzuerkennen, dem Herrn Regierungsrath Metzger aber für die schätzbaren Versuche, durch welche die Darstellung des Rubinglases gefördert worden, den Dank des Vereins zu bezeugen.

Zusatz des Redacteurs d. V. d. V. z. B. d. G.,
betreffend einiges Geschichtliche über die Darstellung des Rubinglases durch Gold.

Ant. Neri in seinem Buch von der Glasmacherkunst (s. Kunckelii ars vitraria 1679 S. 169), sagt, man solle Gold mit Aqua regis calciniren; solches Goldpulver werde in einem

Tiegel erhitzt bis es roth werde. Dasselbe soll Krystallglas roth färben. Kunckel sagt dazu (S. 195), diese theure Methode sei von Vielen versucht worden, aber wenig Vergnügen darin befunden! Es gehöre mehr dazu, das Gold dahin zu bringen, dass es dem Glas seine rothe Tinctur mittheile. Man könne daher nicht glauben, dass Neri dergleichen Rubin gemacht habe. Merret in seinen Anmerkungen zu Neri (S. 318) führt eine Stelle aus Libav an, worin letzterer sagt: „Ich bin der Meinung, dass man von der rothen Tinctur des Goldes, welches in einer Flüssigkeit gelöst worden, mit dem Krystall Rubin bereiten könne.“

Bekanntlich hat Kunckel, welcher 1702 starb, über die Anfertigung seines Goldrubins nichts hinterlassen. Um so schätzbarer ist die Mittheilung des Recepts, welches in Zechlin als ein Hüttengeheimniss bisher aufbewahrt worden ist, obschon dasselbe jetzt durch die Angaben des Herrn Dr. Fuss an praktischem Werth verloren hat. Jenes Recept lehrt Purpur bereiten, aber den so eben gebildeten, noch in der Flüssigkeit suspendirten, Purpur mit dem Glassatz mengen, und dadurch aufs Feinste zertheilt den Ingredienzien beisetzen.

Bereits, nachdem der Herr Preisbewerber seine Abhandlung dem Verein mitgetheilt hatte, wurde in dem Journal de Pharmacie, Fevrier 1834, daraus in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 51. S. 375 ein Aufsatz von Golfier-Besseyre über die Bereitung des Goldpurpurs und seine Anwendung zum Färben des Krystallglases bekannt gemacht, in welchem unter andern gesagt wird: „Ich bin überzeugt, dass es vortheilhaft sein müsse, zum Färben des Krystallglases Gold statt Purpur anzuwenden, weil man dann reinere Farben und durchsichtigere Massen erhalten kann, die sich auch ins Carmin- und Carmoisinrothe treiben lassen. Herr Douault-Wieland färbt seine rubinrothen Massen *nur mit Goldchlorid.*“ — Auch in diesem Aufsatz ist von einem Anräuchern nicht die Rede, nur vom Anwärmen bis zum Erweichen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Entdeckung des Fluors,*

von

Baudrimont.

(L'Institut Avril 1836.)

Baudrimont zeigte der Akademie der Wissenschaften eine Flasche mit Fluor vor, welches er bereits seit 2 Jahren isolirt haben will.

Er schreibt: Wenn ich diese Entdeckung noch nicht bekannt gemacht, und nicht den Vorgang, durch welchen ich das Gas erhalten, veröffentlicht habe, so geschah diess, weil ich das Gas noch nicht anders, als mit einer grossen Menge Sauerstoff gemischt, dargestellt hatte; allein ich habe die Eigenthümlichkeiten desselben in einem Aufsatze im Dictionnaire de physique générale im Monat December 1834 bezeichnet. Seitdem habe ich das Fluor auf einem andern Wege erhalten, und seine Eigenschaften sind dieselben. Es ist ein braungelbes Gas, riecht ähnlich dem Chlor und dem verbrannten Zucker, greift das Glas nicht an, entfärbt den Indigo, und verbindet sich direct mit dem Golde.

Der Process, durch welchen ich zuerst das Fluor bereitete, bestand darin, dass ich Fluorboron über, bis zum Rothglühen erhitzte Mennige streichen liess; ich fing das Gas in einem trocknen Gefässe auf, wie man es beim Chlorbereiten thut. Jetzt erhalte ich das Gas, indem ich ganz einfach in einem Glaskolben eine Mischung von Fluorcalcium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure behandle. Also erhalten ist es mit Fluorwasserstoffsäure und Fluorsiliciumgas gemengt. Niemals hindert diess jedoch, die Eigenthümlichkeiten des Fluors zu beobachten.

2) *Ueber das Färben der Fayence,*

von

Alex Brongniart.

(L'Institut Mai.)

Die englischen Fayencearbeiter schmücken seit mehreren Jahren ihr schönes feines Fayence, Iron-stone genannt, mit Zeichnungen, welche in einer sehr schönen Purpurfarbe ausgeführt sind, und nennen diese Farbe Pink-coulour. Bisher haben die Fabricanten die Verbindung geheim gehalten und nur auf die Weise konnte man in Frankreich bisher diese rothe Farbe auf dem Fayence erzeugen, dass man die färbende Substanz in England kaufte. Im Gefolge der Untersuchungen von Malagutti kann man auch jetzt diese Farbe in Frankreich machen. Dieser Chemiker fand in dieser Mischung:

Zinnsäure . . .	78
Kalk	15
Kieselerde . . .	3 — 4
Thonerde . . .	2
Chromoxyd . . .	0,5 mil.
Chromsauren Kalk od. Kali	0,2½ -

Reducirt man diese Stoffe nur auf die, welche für die Verbindung von Wichtigkeit sind, so erhält man:

Zinnsäure . . .	100
Kreide	34
Chromoxyd . . .	1 — 1¼
Kieselerde . . .	5

verbindet diess durch Calcination und erhält eine Farbe, die dem englischen Pink-coulour völlig gleich ist.

Die Richtigkeit dieser Analyse und die Wirksamkeit der Synthese, fügt Brongniart hinzu, hat man durch die Anwendung erprobt, die man mit dieser Farbe in der Fabrik der feinen Fayence, genannt: matter Porcellan von Leboeuf zu Montereau, gemacht hat. Ich lege hiermit der Akademie ein mit Pink-coulour von Sevèrs verziertes Stück vor und bitte es mit denen zu vergleichen, welche mit dem englischen Pink-coulour verziert sind.

3) *Untersuchungen über das Aethal.*

uszug aus einer Abhandlung, vor der Akademie der Wissenschaften im April 1836 vorgelesen

von

J. Dumas und E. Péligot.

(L'Institut Mai 1836.)

(Frei und abgekürzt.)

Die Erfahrungen von Chevreul über den Wallrath und ie Producte der Verseifung haben gezeigt, dass sich dabei ein eutraler Körper absondere, den man mit dem Namen Aethal ezeichnet hat. Die Zusammensetzung dieses Körpers lässt ihn ls einen solchen erscheinen, der aus Doppeltkohlenwasserstoff nd Wasser besteht, wie der Aether und Alkohol, weshalb man n Aethal genannt, und den Namen aus den ersten Sylben er Namen beider Körper gebildet hat.

Indem man die Umstände für die Erzeugung des Aethals rüft, und indem man zulässt, dass die Bildung desselben der es Alkohols gleichkommt, der sich auch wieder erzeugt, wenn ian Aether mit Alkali behandelt, so hat uns diess dahin geührt, die Existenz eines Kohlenwasserstoffs, der mit dem ölildendem Gase und dem Methylen isomerisch ist, anzunehmen, nd die ganze Differenz in der Art der Verdichtung der Eleiente zu suchen.

Um diese Annahme zu rechtfertigen, sind wir besorgt geesen, ein reines Aethal anzuwenden, und die Analyse hat ns folgendes Resultat gegeben:

Kohlenstoff	79,2
Wasserstoff	14,2
Sauerstoff	6,6
	100,0.

Diess stimmt vollkommen mit der Analyse von Chevreul berein:

Kohlenstoff	79,6	= 16 Atome
Wasserstoff	13,8	= 34 Atome
Sauerstoff	6,6	= 1 Atom.

Um nun diese Formel mit der des Alkohols vergleichen zu önnen, muss man sie doppelt nehmen, damit sie 2 Atome Sauertoff enthalten, sie bietet dann folgende Formel dar:

$$C_{32}\ H_{68}\ O_2,$$

oder besser die rationelle Formel:

$$C_{32}\ H_{64} + H_4\ O_2.$$

Gesetzt nun, wir könnten durch geeignete Agentien aus dem Aethal den Kohlenwasserstoff $C_{32}\ H_{64}$, entsprechend dem Doppeltkohlenwasserstoff und das Hydrat $C_{32}\ H_{64} + H_2\ O$, entsprechend dem Aether, erhalten.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass man mittelst Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff wird abscheiden können, denn die Schwefelsäure verkohlt die Producte, wie man voraus sahe, als man das Aethal mit der Schwefelsäure zu destilliren versuchte, sei es dass man es im wasserlosen oder wasserhaltigen Zustande nahm.

Wir haben einen weniger oxydirenden, aber doch nach Wasser begierigen Körper gesucht, und haben gefunden, dass die Phosphorsäure unserer Ansicht nach die grössten Dienste in dieser Art von Untersuchungen leisten kann, und ein dazu ganz vorzüglich geeigneter Stoff ist.

Indem wir wiederholt das Aethal mit der Phosphorsäure destillirten, blieb es als Pulver mit wasserleerer Phosphorsäure zurück. Wir erhielten ein sehr reines Product, wovon die Analyse gab:

Kohlenstoff	86,2
Wasserstoff	14,2
	100,4.

Diess stimmt mit folgender Formel überein:

Kohlenstoff . .	32	= 85,9
Wasserstoff . .	64	= 14,1
		100,0,

und hieraus geht, wie wir vorausgesehen haben, das unbestreitbare Dasein eines mit dem ölbildenden Gase isomerischen Kohlenwasserstoffs hervor, aber unterschieden durch einen Zustand der Verdichtung.

Diesen neuen Körper bezeichnen wir mit dem Namen Ceten, und entlehnen den Namen von den wohlbekannten Benennungen Sperma Ceti und Cetine, die in der Sprache der Chemiker gebräuchlich sind.

Das Ceten ist flüssig, farblos, ölig und fleckt das Papier. Es siedet bei 275° und destillirt ohne Veränderung; aber wir müssen hinzufügen, dass wir den Siedepunct dieses Stoffes

nicht bestimmt haben. Es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Probepapier, hat keinen eigenthümlichen Geschmack. Entzündet brennt es wie fettes Oel mit einer weissen, sehr reinen Flamme.

Die Natur des Cetens und die Vereinigung seiner Eigenschaften lässt uns vermuthen, dass es zu feinen Uhrarbeiten von grossem Nutzen sein werde, indem es einen Körper darbietet, der nicht flüchtig bei der gewöhnlichen Temperatur und bei der Kälte nicht dick, ebenfalls auch an der Luft nicht verändert wird.

Die Bereitung dieses Körpers ist sehr leicht, aber seine Reinigung hätte uns viele Hindernisse gemacht, wenn wir nicht durch eine Theorie gesichert gewesen wären, welche unser Vertrauen nicht getäuscht hat.

Das Aethal in Verbindung gebracht mit gewöhnlicher Schwefelsäure in der Kälte, reagirt nicht auf dieselbe; im Wasserbade erhitzt, und bei öfterem Umrühren der Masse, verbinden sich beide Körper und es bildet sich Cetenschwefelsäure.

Wir haben die Verbindung mit Kali untersucht; diese giebt ein, in perlmutterartigen Blättchen krystallisirendes Salz von vollkommner Weisse, und besteht aus:

Schwefelsaurem Kali	24,0
Schwefelsäure	11,7
Kohlenstoff	53,1
Wasserstoff	9,1
Sauerstoff	2,1
	100,0.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$SO_3 . KO + SO_3 . C_{32} H_{64} + H_2 O$$

und giebt uns nach der Berechnung folgende Resultate:

32 At.	Kohlenstoff	53,7
66 -	Wasserstoff	9,0
1 -	Schwefelsaures Kali	23,9
1 -	Schwefelsäure	11,0
1 -	Sauerstoff	2,4
		100,0.

Mischt man in einer Retorte gleiche Volumina von Aethal und Phosphorchlorid, das eine wie das andere in kleinen Mengen, so entsteht bald eine lebhafte Reaction, beide Körper schmelzen, erhitzen sich, wallen auf und eine grosse Menge Chlorwasserstoff entweicht.

Erhitzt man die Retorte, so erhält man Chlorür des Phosphors, dann Phosphorchlorid und endlich Chlorhydrat des Cetens. In der Retorte bleibt Säure zurück.

Das ölige Product, das wir als Chlorhydrat des Cetens betrachten, noch ein zweites Mal über Phosphorchlorid destillirt, und mehrere Male mit heissem Wasser behandelt, musste nach unserer Annahme bestehen aus:

C	32 =	74,1
H	66 =	12,4
Cl	2 =	13,5
		100,0.

Unsere Analyse gab uns:

Kohlenstoff . .	73,67
Wasserstoff . .	12,32
Chlor . . .	13,70
	99,69.

Wenn auch der Wasserstoffgehalt ein wenig gering ist, so scheint es doch schwer, in dieser Verbindung eine von der vorhergehenden verschiedene zu bezeichnen.

Chevreul hat eine Analyse des Wallraths gemacht und fand ihn zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff . .	81,6
Wasserstoff . .	12,8
Sauerstoff . .	5,6
	100,0.

Sagt man nun, dass diese Verbindung dargestellt werde durch:

236 At.	Kohlenstoff	18058	.	81,2
445 -	Wasserstoff	2781	.	12,5
14 -	Sauerstoff	1400	.	6,3
				100,0,

so wird man gewiss die Chemiker, die an die Einfachheit der unorganischen Formeln gewöhnt sind, in Verwunderung setzen, und selbst die, welche sich mit der organischen Analyse beschäftigen.

Macht man von dieser Formel Gebrauch, so geschieht diess mehr ihrer Richtigkeit wegen; die elementare Zusammensetzung, welche allein niemals zur Bildung rationeller Formeln hinreicht, hat so wenig Wichtigkeit im vorliegenden Falle, dass man 20 noch einfachere Formeln als die vorliegende finden kann, die mehr oder weniger gut für die Elementarzusammen-

setzung des Wallraths passen. Der Wallrath wird ein Aether mit doppelter Säure sein, oder mit andern Worten, eine Verbindung der Margarin- und Oleinsäure mit Ceten, und wird folgende Formel haben:

2 At.	Margarinsäure	. .	6768
1 -	Oelsäure	. . .	6587
3 -	Ceten	. . . .	8544
2 -	Wasser	. . .	337
			22236.

Ohne hier alle die Betrachtungen aufzuführen, die sich dieser Formel anknüpfen, wollen wir, um uns auf bestimmte Thatsachen zu beschränken, bemerken, dass der Wallrath durch die Verseifung in Aethal, Oel und Margarinsäurehydrat ohne andere Producte verändert wird.

100 Theile des Wallraths bilden 40,6 Aethal
31,6 Margarinsäure
29,3 Oelsäure
101,5.

---

4) *Ueber die Auflösung des kohlensauren Kalkes in Salmiak,*

von

A. Vogel, in München.

Bei analytischen Versuchen, welche eine qualitative Analyse bezwecken sollen, hat man einen grossen Werth darauf gelegt, dass die aus einer Flüssigkeit durch reine oder kohlensaure alkalische Basen niedergeschlagene Magnesia sich in Salmiak gänzlich auflöst, und dieses Verhalten ist oft dazu benutzt worden, die Magnesia von den übrigen Erden, wie z. B. von der Kalkerde, Thonerde u. s. w. zu unterscheiden.

Dass der Salmiak die Eigenschaft besitzt, viele in Wasser unauflösliche oder schwer auflösliche Verbindungen leicht aufzulösen, davon haben wir Beispiele am weinsauren Kalk, am Chlorsilber, am frisch niedergeschlagenen kohlensauren Zink und kohlensauren Nickel u. s. w.; aber auch der kohlensaure Kalk, wenn er frisch aus einer Auflösung gefällt ist, vermag nicht der auflösenden Kraft des Salmiaks gänzlich zu widerstehen, wodurch die Kalkerde leicht mit der Magnesia verwechselt wer-

den könnte, vorzüglich dann, wenn erstere sich in geringer Menge in einer Auflösung befindet.

Wenn man z. B. eine Gipsauflösung mit basischem kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der dadurch entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kalk unmittelbar nach seiner Fällung in einer Salmiak haltigen Flüssigkeit vollkommen wieder auf. Auch die sehr verdünnten Auflösungen von salpetersaurem und salzsaurem Kalk, welche mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali zersetzt werden, so dass in der Flüssigkeit kein Kalk mehr vorhanden ist, lassen kohlensauren Kalk fallen, welcher durch Zusatz einer concentrirten Salmiaklösung sogleich wieder verschwindet. Die klaren Auflösungen des kohlensauren Kalks in Salmiak trüben sich indessen bald an der Luft, indem sich ein Theil des aufgelösten kohlensauren Kalks wieder ausscheidet. Es bleibt aber eine Quantität Kalk aufgelöst, welche aus der filtrirten klaren Flüssigkeit selbst durch Aufkochen derselben nicht abgeschieden wird. Man kann sich von dieser Auflöslichkeit des kohlensauren Kalkes leicht überzeugen, wenn man in Kalkwasser vermittelst einer Röhre bläst, und den entstandenen Niederschlag mit einer Salmiakauflösung versetzt. Dieser fein vertheilte kohlensaure Kalk löst sich zwar auch in einer grossen Menge Wasser auf, aber mit Salmiak-Wasser geht die Auflösung viel schneller von Statten.

Werden die Niederschläge von kohlensaurem Kalk mit einer hinreichenden Menge Wasser gewaschen, so lösen sie sich nach Verlauf von 24 Stunden nicht mehr so leicht in Salmiak auf, als es in dem Augenblicke ihrer Entstehung der Fall war; selbst wenn man die Niederschläge nicht mit Wasser wäscht, sondern in der Flüssigkeit, in welcher sie gebildet waren, absetzen lässt, so ist ihre Löslichkeit in Salmiak nach 24 Stunden zwar nicht aufgehoben, aber doch geringer geworden.

Auch die in der Natur vorkommenden compacten kohlensauren Kalkverbindungen, widerstehen nicht ganz der Salmiak-Auflösung.

Werden z. B. Doppelspath, so wie cararischer Marmor, beide feingerieben, nur einige Minuten mit einer Salmiakauflösung geschüttelt, so befindet sich in der filtrirten Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Menge Kalk. Die Auflösung des kohlensauren n Salmiak ist indessen viel schwächer als die der koh-

lensauren Magnesia. Wenn man die filtrirte Auflösung des Doppelspaths, des Marmors, oder des frisch gefällten kohlensauren Kalkes in Salmiak, abdampfte, und aus dem trocknen Rückstande durch Glühen den Salmiak verflüchtigt, so bleibt salzsaurer Kalk zurück; es scheint also, dass in allen diesen angegebenen Fällen die Auflöslichkeit des kohlensauren Kalkes in einer theilweisen Zersetzung desselben besteht, indem sich kohlensaures Ammonium und kohlensaurer Kalk bilden. Auch der kohlensaure Baryt, welcher aus einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Baryt durch basisches kohlensaures Kali frisch niedergeschlagen ist, verschwindet auf Zusatz von Salmiakauflösung.

Ebenso theilt der in der Natur vorkommende fein geriebene kohlensaure Baryt (*Witherit*), wenn er mit einer Salmiakauflösung geschüttelt wird, der filtrirten Flüssigkeit Baryt mit, welcher durch verdünnte Schwefelsäure wahrzunehmen ist. Beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstandes bleibt salzsaurer Baryt zurück.

Die nämliche Auflöslichkeit in Salmiak findet Statt mit dem frisch niedergeschlagenen kohlensauren Strontian.

So gross nun auch die Löslichkeit der frisch niedergeschlagenen kohlensauren Magnesia in Salmiak ist, so wird sie doch schwieriger, und geht viel langsamer von Statten, wenn die kohlensaure Magnesia zuvor bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet worden ist.

Die concentrirte Auflösung der kohlensauren Magnesia in Salmiak trübt sich an der Luft, und lässt auch beim Aufkochen derselben keine Magnesia niederfallen.

Auf den ersten Blick scheint es seltsam, dass die genannten kohlensauren Erden von ihrer Auflöslichkeit in Salmiak nach einigen Tagen bedeutend verlieren; dieses liesse sich aber zum Theil wohl dadurch erklären, dass sie in der Ruhe eine grössere Cohäsion annehmen, oder sich mehr dem krystallisirten Zustande nähern, wodurch dann die Auflöslichkeit derselben allerdings vermindert werden könnte.

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich:

1) Dass die Auflöslichkeit eines erdigen kohlensauren Niederschlages in Salmiak nicht auf eine entschiedene Weise dazu berechtigt, denselben für Magnesia zu halten.

2) Dass der frisch niedergeschlagene kohlensaure Kalk, so wie der Doppelspath und der Marmor sich in Salmiak auflösen.

3) Dass der frisch gefällte kohlensaure Baryt, so wie auch der Witherit und der kohlensaure Strontian von Salmiak aufgelöst werden.

4) Dass die Auflöslichkeit der genannten kohlensauren Erden in Salmiak durch die Zersetzung derselben entsteht, indem sich kohlensaures Ammoniak und salzsaure Erden bilden.

---

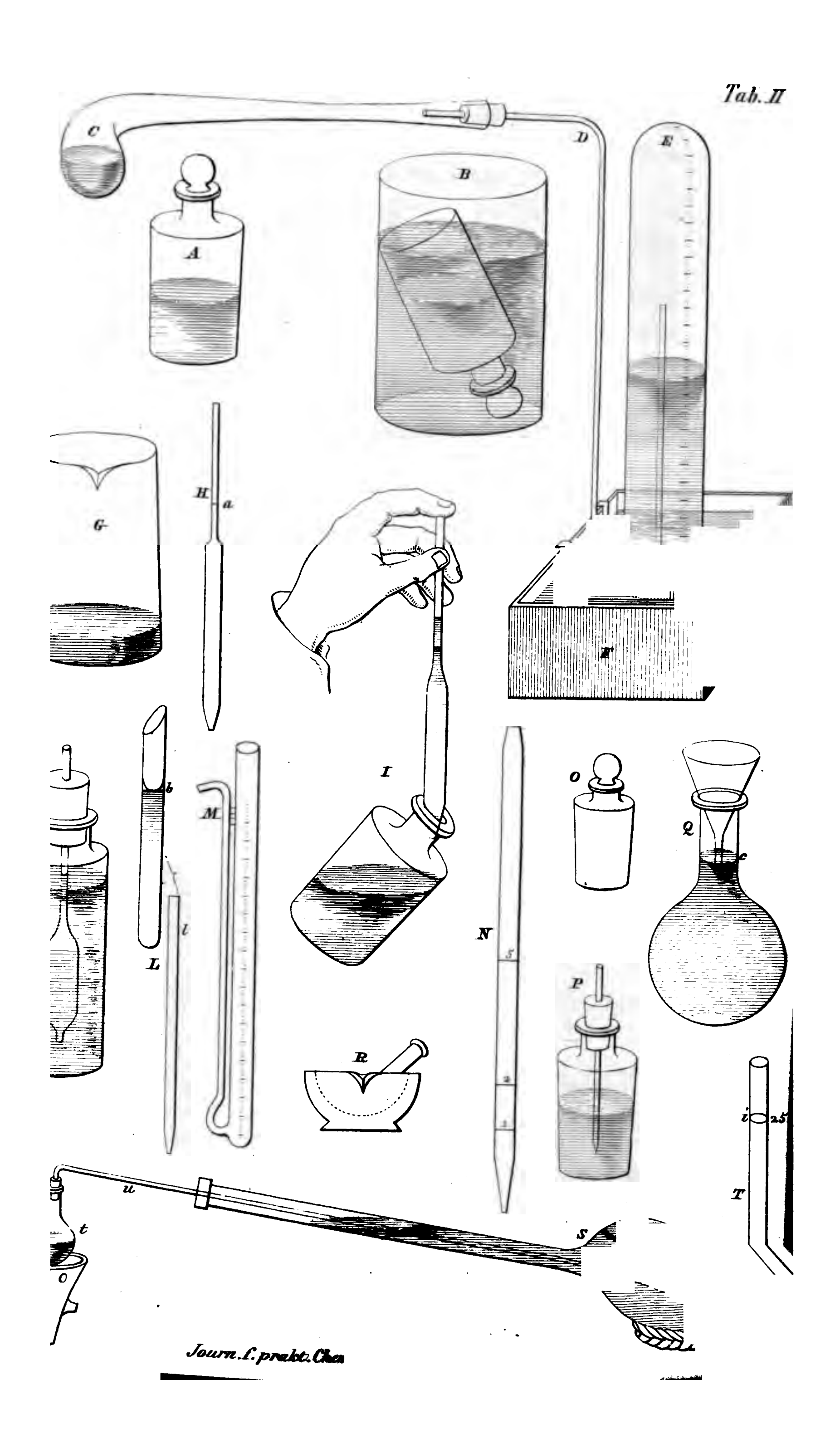
5) *Bibliographischer Anzeiger.*

Du Menil. Handbuch der Reagentien- und Zerlegungslehre oder chemisch analytische Studien, nach einem neuen erprobten Plane, vornämlich zum Selbstunterrichte, bündig und mit sorgfältiger Benutzung älterer und jüngster analytischer Schriften, wie auch eigner Erfahrung, für Freunde der praktischen Chemie, als Pharmaceuten, Aerzte, Mineralogen, Fabricanten und Landwirthe. Mit einem dreifachen Register bearbeitet. 1s Heft. gr. 8. (S. 1 — 128) Lemgo, Meyer. Soll in Heften von 6 — 8 Bogen à 9 — 12 Gr. erscheinen.

Juch. Anleitung zur Ausführung qualitativer chemisch-analytischer Untersuchungen anorganischer Körper. Für Studirende der Medicin, Pharmacie und Chemie. Nach Heinr. Rose's Handbuch, in Tabellenform ausgeführt, und mit der nothwendigen Erläuterung versehen. 2te unveränderte Auflage. gr. 8. (IV, S. 5—40 1 Tab. in Bogenformat und lith. Tafel in Querfolio) Augsburg, v. Jänisch und Stage'sche Buchhandlung. Geh. 18 Gr. (Scheint nur ein neuer Titel zu sein.)

Leuchs, J. C. Der Stärkmehlfabricant, oder vollständige Anweisung zur Bereitung des Stärkmehls und des Haarpuders aus Getreide, Kartoffeln und andern Pflanzenkörpern, mit Angabe der nöthigen Vorrichtungen. Nürnberg, C. Leuchs et Comp. 1 Steindrucktafel und 8 Holzschnitte.

Buchner (Dr. J. Andreas, Königl. Rath und Professor der Medicin). Grundriss der Chemie. 3r Band (Bog. 49 — Ende). Mit einer Kupfertafel in 4. Nürnberg bei Schrag.


C
D
E
B
A
H
a
G
F
I
b
M
O
Q
c
l
L
N
5
P
R
i
25
T
u
t
S
o



Organische Chemie.

Die neuesten Forschungen über den Alkohol und verwandte Verbindungen, zusammengestellt

von

G. W. Scharlau.

Für die Leser dieses Journals wird es vielleicht von Interesse sein, wenn wir ihnen die Leistungen der Chemiker des In- und Auslandes im Gebiete der organischen Chemie, in neuester Zeit, im Zusammenhange darstellen. Vieles steht in den verschiedenen englischen, französischen und deutschen Zeitschriften so vereinzelt, dass es wirklich nöthig ist, einen Ueberblick des Ganzen zu geben. Wollen wir mit den wichtigeren Stoffen, deren Entdeckung und Untersuchung besonders von grossem Interesse für die organische Chemie ist, und die vielleicht allein im Stande sind, einen Leitfaden für die Bildung eines Systems zu geben, beginnen, so finden wir zuerst die Kohlenwasserstoffverbindungen, die uns als Stärkmehl, Gummi, Zucker, Alkohol, Aether, Aldehyd u. s. w. von grosser Wichtigkeit durch die Untersuchungen ausgezeichneter Männer geworden sind. Diese Untersuchungen haben uns gelehrt, dass alle diese genannten Stoffe Verbindungen eines zusammengesetzten Radicals, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, sind; sie haben uns ferner gezeigt, dass dieses Radical im Stande ist, sich mit Sauerstoff, mit Hydratwasser, mit den Salzbildern, Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan, ihren Wasserstoffsäuren und mit Sauerstoffsäuren zu verbinden.

Mannigfach sind alle diese Verbindungen, nicht allein hinsichtlich ihres Aggregatzustandes, sondern auch in Rücksicht auf ihre chemischen Eigenschaften. Während einige fest und

ohne Zersetzung nicht flüchtig sind, finden wir andere schon weit unter dem Siedepuncte des Wassers sich unzersetzt verflüchtigend, während einige an der Luft unverändert bleiben, nehmen andere Sauerstoff auf und werden zu ganz andern Stoffen umgewandelt.

Die primäre Erzeugung dieses genannten Radicals, denn als solches können wir es mit demselben Rechte betrachten, mit welchem wir Ammoniak und Cyan als Radicale annehmen, müssen wir dem Vegetationsprocesse entweder unmittelbar oder mittelbar in so fern zuschreiben, als die Zersetzung pflanzlicher oder thierischer Stoffe im Feuer ebenfalls diess Radical liefert. So viel ist gewiss, dass Kohlenwasserstoffverbindungen in ihren mannigfachen Verbindungen mit oder ohne Stickstoff, aber fast immer in Verbindung mit Sauerstoff, Product des Thier- und Pflanzenlebens ist.

Diess Radical, gewöhnlich Doppeltkohlenwasserstoff, ölbildendes Gas, oder in neuerer Zeit Aetherin genannt, besteht aus 4 Volumen Kohlenstoff und 8 Volumen Wasserstoff, zu einem Volumen condensirt.

Wir wollen diess Radical mit dem kürzern Namen Aetherin benennen, das Zeichen Ae und die Formel $C_4\ H_8$ dafür auch hier aufstellen.

Gehen wir zuerst zu einer allgemeinen Uebersicht über, so finden wir, dass das Satzmehl oder Amylon der Getreidearten, der Kartoffeln, der Pfeilwurzel nach der Analyse von Berzelius besteht aus:

$$\left.\begin{array}{lll} 12 \text{ At. Kohlenstoff} & = & C_{12} \\ 20 \text{ - Wasserstoff} & = & H_{20} \\ 10 \text{ - Sauerstoff} & = & O_{10} \end{array}\right\} 100^0 \text{ getrocknet.}$$

Die Zersetzung des Amylons in Zucker, des Zuckers in Alkohol und dieses wieder in Aether, haben uns gelehrt, dass wir berechtigt sind, diesen Stoff zu betrachten, als bestehend aus:

$$\left.\begin{array}{llll} 2 \text{ At. Ae} & = & C_8\ H_{16} & \\ 4 \text{ - Kohlensäure} & = & C_4 + O_8 = 4\ddot{C} & \\ 2 \text{ - Wasser} & = & H_4\ O_2 & \\ \hline & & C_{12}\ H_{20}\ O_{10}. & \end{array}\right\}$$

Demnach hätten wir also ein saures, kohlensaures Aetherinsalz in der Form eines Vegetationsproducts. Wir finden auch Wasser, wie bei Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren, und auch in der Folge dasselbe Verhältniss wiederfinden.

Was das Vorkommen des Stärkmehls betrifft, so wissen wir, dass wir es in den Samenkörnern der Cerealien, und zwar im sogenannten Eiweisskörper des Embryos, und in einigen Wurzelknollen in solcher Menge vorfinden, dass es uns leicht wird, dasselbe aus diesen Stoffen zu bereiten. Raspail beschäftigte sich mit der mikroskopischen Betrachtung der Stärkmehlkörner, und nach seinen Untersuchungen bestehen sie aus einer in Wasser unlöslichen Hülle, und einem von dieser eingeschlossenen, in Wasser löslichen Masse.

Fritzsche *) hat diese Untersuchungen wiederholt, aber ganz andere Resultate wie Raspail erhalten. Wir wollen hier im gedrängten Auszuge Fritzsche's Untersuchungen mittheilen.

Amylonkörner bestehen nicht aus einer Hülle und einem in Wasser löslichen Körper, sondern sie werden aus einem Kerne und darüber angelegten concentrischen Schichten gebildet. Beim Zerbrechen zeigt jedes Korn eine homogene Masse. Wird Amylon mit Wasser erhitzt, so dehnt sich der Kern aus, die Schichten platzen, und mit dem Kochen löst sich ein grosser Theil des in den Amylonkörnern enthaltenen Stoffes, in Gestalt sehr zarter Flocken ab. Diese Flocken geben mit Jodine die blaue Farbe. Die Amylonkörner selbst quellen bedeutend auf. Verdünnte Aetzkalilösung und verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure bewirken schon bei geringer Erwärmung dasselbe, was das heisse Wasser thut. Mit dieser Auflösung verbinden sich Jod zu einer blauen, und Brom zu einer orangegelben chemischen Verbindung.

Wenden wir uns jetzt zu den Untersuchungen der französischen Chemiker über die Umwandlungen, welche die Stärke durch die Einwirkung von verdünnten Säuren erleiden, so finden wir in den Arbeiten von Persoz und Biot folgende Thatsachen aufgeführt:

500 Gramme Amylon, 120 Gramme Schwefelsäure und 1390 Grm. destillirten Wassers wurden so mit einander verbunden, dass die verdünnte Säure zuerst bis zum Sieden erhitzt, und dann das mit Wasser angerührte Amylon zugesetzt wurde. Die Mischung wurde bis zu 85° Cels. erwärmt und in drei Theile getheilt. Dann die Menge A bis 90°, die Menge B bis 95° und die Menge C bis 100° erwärmt. Alle drei Mengen wurden

*) Poggendorff's Annalen. XXXII.

filtrirt und nach Biot's Angabe dem polarisirten Lichte unterworfen. Sie zeigten, dass das Amylon noch unverändert sei, und auch der Zusatz von Weingeist schied es pulverförmig aus. Die Menge C wurde darauf zwei Stunden lang gekocht, und es zeigte sich, dass der grösste Theil des Amylons in Zukker umgewandelt war. Wurde Amylon mit Schwefelsäure und Wasser in dem genannten Verhältnisse gemengt und erwärmt, so waren die Veränderungen bei verschiedenen Temperaturen wie folgt:

Bei 55° Cels. unvollständiges Platzen einiger Körner, ein grosser Theil derselben unverändert.

Bei 75° Cels. die meisten Körner geplatzt, die Flüssigkeit gestand nach dem Erkalten zu einer Gallerte.

Bei 90° Cels. blieb die Flüssigkeit auch nach dem Erkalten flüssig, alle Körner waren vollständig geplatzt.

Bei 100° Cels. zerfiel die Flüssigkeit in zwei Theile, von welcher der eine durchs Filtrum ging und klar war, während der andere die aufgequollenen Körner enthielt.

Die filtrirte Flüssigkeit kann man durch Vermischung mit Alkohol von der Säure befreien, und erhält dann eine weisse, gallertartige Masse, welche durch öfteres Auswaschen mit Alkohol zu einem feinen Pulver umgewandelt wird, und durch Trocknen zu durchscheinenden Platten erhärtet. Diese Substanz löst sich leicht in Wasser auf und hat die von Biot entdeckte Eigenschaft, im polarisirten Lichtstrahl die Drehung nach rechts zu zeigen, im hohen Grade. Diese Eigenschaft, die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen so stark nach der Rechten abzuleiten, bewog die Chemiker, den Stoff Dextrin zu nennen.

Wasser von allen Temperaturen lösen es auf, Jodine färbt es nicht mehr blau, sondern weinroth, es reagirt weder sauer noch alkalisch und wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Jetzt schon ist das Dextrin im Stande, in die geistige Gährung, und durch Erhitzen mit Säuren in Stärkezucker überzugehen, schon 10 Minuten der Siedehitze vollenden die Zuckerbildung. Ueberlässt man die wässerige Lösung des Dextrins sich selbst, so scheidet sich ein pulveriger Bodensatz aus, der dem Amidin De Saussure's identisch zu sein scheint.

Arabischer Gummi besteht nach der Analyse von Berzelius aus:

$C_{12} \quad H_{22} \quad O_{11}$,

kann angesehen werden als bestehend aus:

2 At.	Aetherin	= C_8	H_{16}	
4 -	Kohlensäure	= C_4		O_8
3 -	Wasser	=	H_6	O_3
		C_{12}	H_{22}	O_{11}.

Wird Gummi mit Wasser und Schwefelsäure auf dieselbe Weise behandelt wie das Amylon, so findet die Umwandlung in Stärkezucker ebenfalls Statt.

Nachdem wir nun so die Zusammensetzung des Gummi's und des Amylons kennen gelernt haben, und die Bedingungen, unter denen beide Körper in Zucker umgewandelt werden, finden wir, dass die Zusammensetzung des Stärkezuckers = C_{12} H_{24} O_{12} sei, und dass dieselbe anzusehen sei, als bestehend aus:

2 At.	Aetherin	= C_8	H_{16}	
4 -	Kohlensäure	= C_4		O_8
4 -	Wasser		H_8	O_4
		C_{12}	H_{24}	O_{12}.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, dass wir nur eine Verschiedenheit des chemisch gebundenen Wassergehalts haben, und dass es daher nur einer Anregung und Befähigung der organischen Masse zur Aufnahme chemisch-gebundener Wasser bedurfte.

Diese Befähigung erlangt das Amylon aber nicht allein durch die Behandlung mit mineralischen und vegetabilischen Säuren, sondern auch durch den Vegetationsact.

Payen und Persoz haben auch über diesen Punct Untersuchungen angestellt, und haben gefunden, dass durch den Keimungsact ein eigner Stoff in den amylonhaltigen Körpern gebildet werde, der im Stande ist, das Amylon in Gummi und dann in Zucker umzuwandeln. Diesen Stoff nennen sie Diastase; er ist nicht allein im Stande, diejenige Menge des Amylons umzuwandeln, mit der er in den Getreidearten verbunden ist, sondern noch eine weit grössere Menge anderen Amylons. Die Diastase bildet sich nur in dem Maasse, als das Wachsthum fortschreitet, und ist im Stande 2000 Theile Amylon mit Wasser in einigen Minuten in Dextrin zu verwandeln.

Neuere Untersuchungen über den Milchzucker, den man für gährungsunfähig hielt, haben gezeigt, dass durch Kochen mit mineralischen oder organischen Säuren die Umwandlung in

gährungsfähigen Zustand Statt finde. Die Zusammensetzung des Milchzuckers ist = C_{12} H_{24} O_{12}; mithin dem Traubenzucker analog. Die Einwirkung der Säuren ruft also hier nur die Fähigkeit hervor, durch Ferment in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen.

Dass die Aufnahme von Wasser bei der Bildung von Stärkezucker wirklich Statt finde, wird durch die Untersuchung von Brunner nachgewiesen; er fand, dass 100 Theile Amylon 107,01 trocknen Zucker lieferten.

Unterwerfen wir nun den gährungsfähigen Zucker einer geistigen Gährung, so finden wir, dass ohne Aufnahme von Sauerstoff, weder aus der Luft, noch aus dem Wasser oder Fermente, derselbe zerfällt in:

Weingeist und Kohlensäure.

4 Atome Kohlenstoff, 12 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff verbinden sich zum Weingeist, und 4 Atome Kohlensäure entweichen. Wir können diesen Process nur als ein Zerfallen des Bicarbonats des Aetherinhydrats betrachten, und erhalten als Producte:

2 At. des zweiten Aetherinhydrats	=	2 $(C_4\ H_8) + (H_4\ O_2)$
4 - Kohlensäure	=	$C_4 \qquad O_8$
		$C_{12}\ H_{24}\ O_{10}$.

Die neuern Untersuchungen über den Weingeist haben zu so überraschenden Producten geführt, dass wir es für nöthig halten, dieselben hier anzuführen.

Der Weingeist besteht nach der Analyse von Gay-Lussac und De Saussure aus: C_4 H_{12} O_2, und ist zu betrachten als ein zweites Hydrat des Aetherins = $(C_4\ H_8) + (H_4\ O_2)$.

Behandeln wir den Alkohol mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, so erhalten wir Producte, die vom Alkohol bei weitem verschieden sind, und den Namen der Aetherarten haben. Was nun den einfachen Aether betrifft, so ist dieser die Basis aller zusammengesetzten Aetherarten, und seine Bildung und Zusammensetzung von grossem Interesse.

Mischen wir zweites Aetherinhydrat mit Schwefelsäure und erhitzen das Gemisch, so erhalten wir den Aether, der nach der Analyse von Gay-Lussac und Th. de Saussure besteht aus C_4 H_{10} O, und anzusehen ist als bestehend aus: 1 At. Aetherin und 1 At. Wasser, mithin als erstes Aetherinhydrat.

Ueber diesen wichtigen Punct der Aetherbildung hat bisher die grösste Meinungsverschiedenheit geherrscht, und wenn auch die Zusammensetzung des Aethers selbst keinem Zweifel unterlag, so waren die Ansichten, wie eigentlich die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit dem Sauerstoff und Wasserstoff zu denken sei, verschieden. Ebenso war man über die Art der Verbindung des Alkohols mit der Schwefelsäure nicht einig. Versuchen wir es, die Ansichten über diese Streitfragen nach dem Zeitverhältnisse neben einander zu stellen.

Nach der ältesten Ansicht von Fourcroy und Vauquelin nahm man an, da man wusste, dass Aether weniger Wasser als Alkohol enthielte, dass die Schwefelsäure wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser dem Alkohol Wasser entzöge, man hielt diess Wasser nur für ein mechanisch gebundenes. Allein diese Erklärung konnte nicht genügen, da einmal der durch Chlorcalcium vom Wasser befreite Alkohol ein Aether wurde, und zweitens die auch schon ziemlich verdünnte Säure immer noch Aether bildete. Es wurde später die Entdeckung der Weinschwefelsäure gemacht, und dieselbe nach den Untersuchungen von Hennell, Serullas und Marchand für eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure erklärt, und damit die frühere Ansicht von Dumas und Boullay, die, gestützt auf eine falsche Annahme, die Weinschwefelsäure als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer unbekannten organischen Substanz betrachteten, berichtigt.

Nach den Untersuchungen von Serulla's und Marchand besteht die Weinschwefelsäure aus:

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 At. Aetherin} \\ \\ \text{1 - Wasser}\end{array}\right\} \left.\begin{array}{c} C_4\ H_8 \\ \text{Aether} \\ O\ H_2 \end{array}\right\} C_4\ H_{10}\ O + 2\ddot{S},$$

und die Bildung des Aethers wurde so gedacht, dass die Schwefelsäure dem Alkohol nicht *mechanisch*, sondern *chemisch* gebundenes Wasser entziehe, dieses verbinde sich mit der Schwefelsäure, welche dann zugleich sich mit dem an Wassergehalt geringerem Alkohol verbinde, und so die Weinschwefelsäure bilde, die dann beim Erhitzen wieder in Aether und Schwefelsäure zerfalle, welche letztere dann von neuem Weinschwefelsäure bilde. Diese Theorie galt mehrere Jahre für die richtige, nur der Punct, dass der weinschwefelsaure Baryt, wel-

cher ohne Zersetzung kein Wasser fahren liess, nach der Analyse aus:

$C_4 \quad H_8 \quad = \text{Aetherin}$
$\quad H_4 \quad O_2 = \text{Wasser}$
$\quad 2\ddot{S} \quad = \text{Schwefelsäure}$
$\quad \dot{B}a \quad = \text{Baryumoxyd}$ besteht, liess einen Zweifel über die Frage, ob die Weinschwefelsäure in ihrer Verbindung mit Bariumoxyd anzusehen sei, als bestehend aus wasserleerer Schwefelsäure und Alkohol, oder aus Aetherin und wasserhaltiger Säure. Noch blieb der Umstand unerklärt, dass sich bei der siedenden Mischung von Schwefelsäure und Alkohol zugleich Weinschwefelsäure *bilden* und *zersetzen* solle, eben so auch die Thatsachen, dass Weinschwefelsäure für sich erhitzt nie Aether, sondern nur Alkohol und Schwefelsäure liefere.

Nach unserer Ansicht scheint die letztere Sache einfach darauf zu beruhen, dass, mag nun entweder die Schwefelsäure gleich mit dem Alkohol gemischt werden, die gebildete Weinschwefelsäure beim Sieden nur zu zerfallen braucht in Aether und Säurehydrat, oder mag man zu einer Mischung von Alkohol und Säure, noch stets Alkohol zutröpfeln lassen, die Zersetzung desselben durch die siedende Mischung weit rascher von Statten geht, als man glaubt, weil ja eben das zweite Hydrat der Schwefelsäure, das sich zum dritten Hydrat mit dem Wasser chemisch verbinden will, in eine starke elektrische Spannung versetzt sein muss.

Spätere Untersuchungen von Pelouze *) und Felix d'Arcet haben es wahrscheinlich gemacht, dass auch die Phosphorsäure und Arseniksäure analog auf den Alkohol einwirken, und damit Verbindungen bilden, welche wie die Weinschwefelsäure zusammengesetzt sind.

Schon Boullay der Aeltere hat 1807 diese Behauptung aufgestellt, und Lassaigne dieselbe wiederholt. Pelouze wiederholte die Angaben von Boullay, und erhielt durch Einwirkung der Phosphor- und Arseniksäure auf Alkohol eine nicht unbeträchtliche Menge Aether, durch Sättigung eines Gemisches von Phosphorsäure und Alkohol mit Barytwasser ein

*) Poggendorff's Annalen. XXVII.

auflösliches Barytsalz, welches durch Schwefelsäure gefällt wird, und von ihm als weinphosphorsaures Barytsalz angesprochen worden ist.

Nach seinen Untersuchungen ist die Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol, nach dem Grade der Concentration beider Körper, nach den beiderseitigen Mengen, die auf einander einwirken, und nach den Temperaturgraden, bei denen sie auf einander wirken, sehr verschieden. Ist die Dichtigkeit der Säure unter 1,1, so veränderte sie den Alkohol nicht, hingegen wenn sie die Dichtigkeit eines Syrups hat, von der man sie durch Erhitzen in einem Porcellantiegel erhält, und mit dem fünften Theil ihres Gewichts Alkohol ins Sieden bringt, so wird viel ölbildendes Gas, süsses Weinöl und Kohle gebildet. Wird Phosphorsäure und Alkohol zu gleichen Theilen gemischt, so erhitzt sich die Flüssigkeit bis 80° C., beim Sieden liefert sie Aether und durch Baryt ein auflösliches Barytsalz, welches man von besonderer Schönheit erhält, wenn man 100 Theile Alkohol von 95°, mit 100 Theilen Phosphorsäure von dicker Syrupsconsistenz bis 80° C. erhitzt, mit dem 7fachen Volumen Wasser nach 24 Stunden verdünnt, dann mit Baryumoxyd sättigt, und die Mischung zur Verflüchtigung des Alkohols, bei 70° C. erwärmt, filtrirt. Das Salz erscheint in schönen, sechsseitigen Blättchen, ist weiss, geruchlos, efflorescirt an der Luft sehr langsam, ist unlöslich in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist bei 40° C. am grössten, bei niederer oder höherer Temperatur wird die Löslichkeit geringer. Bei der Erhitzung verliert es 30 p. C. seines Krystallwassers, wird aber erst in der Rothglühhitze in Kohlenwasserstoff, Wasser, etwas Alkohol und Aether zersetzt. Als Rückstand bleibt *neutraler* phosphorsaurer Baryt und Kohle. Aus der Anwesenheit des neutralen Barytsalzes, und weil nicht Phosphor und Phosphorwasserstoff beim Glühen des Salzes erzeugt wurde, schloss Pelouze, dass der phosphorweinsaure Baryt ein basisches Salz sei. Salpetersäure in der Kälte zersetzt das weinphosphorsaure Barytsalz, indem es sich mit dem Baryumoxyd verbindet und die Säure abscheidet.

Mit Kali erhitzt giebt das trockne Salz keinen Alkohol, wie Wöhler und Liebig beim weinschwefelsauren Salze

fanden, was sie auch zu der Annahme bewog, die Weinschwefelsäure anzusehen, als bestehend aus Alkohol und Schwefelsäure.

100 Theile des krystallisirten Salzes liefern 60,425 eines trocknen Salzes; mit Salpetersäure geglüht bleiben 4,140 phosphorsaurer Baryt zurück, mit Schwefelsäure gefällt wurden 4,308 schwefelsaurer Baryt erhalten. Die Elementaranalyse gab beim wasserfreien Salze:

82,800 neutralen phosphorsauren Baryt
9,116 Kohle
2,266 Wasserstoff
5,766 Sauerstoff
100,000.

Daraus folgt die Formel $2(BaO) + (P_2 O_5) + (C_4 H_8 + H_4 O_2)$, demnach wäre die Weinphosphorsäure anzusehen, als bestehend aus Phosphorsäure und Alkohol. Ein gleiches Resultat lieferte ihm das weinphosphorsaure Bleisalz. Isolirt stellt man die Weinphosphorsäure wie die Weinschwefelsäure dar, indem man eine Auflösung des Barytsalzes vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit vorsichtig durch Abdampfen, und später unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure vom Wasser befreit. Die Weinphosphorsäure ist von beissendem saurem Geschmack, geruch- und farblos, ölig von Consistenz, röthet Lackmus, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird nur bei 100° C. zersetzt, wenn sie das Maximum der Concentration erreicht hat, und liefert Alkohol, Aether, Weinöl, Kohlenwasserstoff, Kohle und Phosphorsäure. Ein durchaus gleiches Verhalten wurde zwischen Alkohol und Phosphorsäure, und Alkohol mit Paraphosphorsäure beobachtet. Pelouze schliesst daraus, dass die Isomerie durch Verbindung mit Alkohol aufgehoben werde. Nach weiteren Versuchen über die Einwirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol in der Kälte, ergab sich, dass die Umwandlung des Alkohols in Weinphosphorsäure eben so gut, wie beim Sieden Statt finde, dass nur ein Viertel der angewandten Säure sich mit Kohlenwasserstoffhydrat verbinde, und dass die Weinphosphorsäure sich nur schwer zersetze.

Aus den erhaltenen Resultaten zieht Pelouze nun folgende Schlüsse:

1) Die Phosphorsäure bildet durch die Einwirkung auf

lkohol eine neue, der Weinschwefelsäure analoge Verbindung, ie Weinphosphorsäure, bestehend aus:

1 At. Phosphorsäure
2 - Alkohol.

2) Die Weinphosphorsäure bildet mit Oxyden Salze, die zu beachten sind, als anderthalb basisch phosphorsaure Salze, die Alkool in ihrer Verbindung haben, und aus *einem* Atom des neutran phosphorsauren Salzes und *zwei Atomen* Alkohol bestehen.

3) Die Theorie der Aetherbildung ist umzuändern: Phosiorsäure und Schwefelsäure verbinden sich ohne Zersetzung es Alkohols mit demselben zu doppeltschwefel- und phosphorurem Alkohol, welcher beim Erhitzen in Aether, Wasser, chwefel- und Phosphorsäure zerfällt.

Gegen diese Beobachtungen von Pelouze bemerkte Liebig, dass man, um zu genauen Resultaten zu kommen, das alz nicht getrocknet, sondern krystallisirt zur Analyse nehmen üsse, weil das getrocknete Salz so hygroskopisch sei, dass ier eine genaue Analyse nie Statt finden könne. Liebig erielt aus 100 Theilen des krystallisirten Salzes:

23,51 Kohlensäure 39,91 Wasser.

Durch Trocknen bei 200° C. verlor das Salz 29,15 p. C. Vasser, und durch Glühen mit etwas Salpetersäure wurden 1,03 p. C. phosphorsauren Baryts erhalten. Da nun aber 61,03 es phosphorsauren Baryts und nicht 59,24 erhalten wurden, nd statt 40 p. C. Wasser, das Krystallwasser mitgerechnet, 42,74 rhalten wurden, so folgt daraus, dass die Zusammensetzung des rystallisirten weinphosphorsauren Baryts sein muss =

1 At.	phosphorsauren Baryts	= 60,685 p. C.
1 -	Aether	= 10,124 -
12 -	Wasser	= 29,191 -
		100,000.

Wäre überdiess die Formel von Pelouze richtig:

$$(P_2 O_5) + 2\dot{B}a + C_4 H_{12} O_2 + 12\dot{H},$$

dürfte das Salz nur 28,5 p. C. Wasser, nicht 30,575 beim rocknen verlieren.

Ist nun die Analyse von Liebig richtig, so ist die Weinhosphorsäure eine Verbindung des Aetherinhydrats = Aether it Phosphorsäure.

Jetzt kommen wir zu den Untersuchungen von Magnus*),

welche beabsichtigten, die Streitfragen zu entscheiden: ob Alkohol oder Aether in der Weinschwefelsäure mit Schwefelsäure verbunden sei, und ob die Aetherbildung durch einfache Wasserentziehung, oder durch Mitwirkung der Weinschwefelsäure entstehe. Magnus überzeugte sich, dass die grösste Menge der Weinschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gebildet werde, wenn man absoluten Alkohol mit dem zweiten Hydrate der Schwefelsäure mischt, dass hingegen nie Weinschwefelsäure bei der Behandlung des absoluten Alkohols und Aethers mit wasserleerer Säure gebildet werde, sondern dass eine andere Säure gebildet werde, deren Bereitung und Eigenschaften bald beschrieben werden sollen. Noch ist zu bemerken, dass bei der Einwirkung von wasserleerer Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether neben der neuen Säure auch noch wasserhaltige Schwefelsäure gebildet wird, und dass sich nur bei höherer Temperatur aus englischer Schwefelsäure und Aether Weinschwefelsäure erzeugt, denn wird Aether mit englischer Schwefelsäure kalt gemischt, so wird zwar eine grosse Menge desselben absorbirt, und der Geruch des Aethers verschwindet, jedoch zugesetztes Wasser scheidet allen Aether wieder ab, und von Weinschwefelsäure bleibt keine Spur.

Um zu erfahren, wie viel Weinschwefelsäure bei der Vermischung von englischer Schwefelsäure mit absolutem Alkohol sich bilde, mischte Magnus beide Körper zu gleichen Theilen unter der Glocke der Luftpumpe, verdünnte sie mit Wasser und setzte kohlensauren Baryt hinzu. Die Flüssigkeit = weinschwefelsaurem Baryt wurde abfiltrirt, der Rückstand zur Auflösung des überschüssigen kohlensauren Baryts mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, nachdem er vorher ausgewaschen, getrocknet und gewogen war. Der Rückstand des schwefelsauren Baryts wieder gewogen, zeigte nun an, wie viel Schwefelsäure mit dem Baryt, wie viel mit der Weinschwefelsäure verbunden waren. Da nun die Sättigungscapacität der Weinschwefelsäure nur halb so gross ist, als die der Schwefelsäure, weil sie schon mit einem basenähnlichen Körper verbunden ist, und sich bei der Verbindung mit Baryt nur ein Drittel des angewandten mit der Weinschwefelsäure verbindet, so folgt daraus, das die Hälfte der angewandten Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt ist. Demnach hat sich nach Magnus's Ansicht die

*) Poggendorff's Annalen XXVII.

ine Hälfte der Schwefelsäure, nachdem sie ihren Wasser-
ehalt an die andere Hälfte abgab, mit Alkohol verbun-
en, woraus folgt, dass die Schwefelsäure, die neben der
Weinschwefelsäure besteht, 2 Atome Wasser enthalten muss.
ach dieser Ansicht wäre daher das Resultat der Verbindung
n Alkohol und zweitem Schwefelsäurehydrat von 1,83 spec.
ew. $= 2\ddot{S} + (C_4\ H_8 + 2\dot{H})$ Weinschwefelsäure
$= 2(\ddot{S} + 2\dot{H})$ wasserhaltige Schwefelsäure.

Magnus schliesst ferner daraus, dass, wenn die Wein-
hwefelsäure aus Alkohol und wasserleerer Säure bestehe, sie
cht bei der Zersetzung Wasser genug vom Alkohol erhalte,
i in Aether und wasserhaltige Säure zu zerfallen, und hieraus
öchte zu erklären sein, warum eine erhitzte Weinschwefel-
ure nie den Aether unzersetzt fahren lasse.

Wasserentziehung des Alkohols durch wasserleere Schwe-
lsäure, Phosphor- und Arseniksäure, selbst durch Fluorboron,
lang bei gewöhnlicher Temperatur nie; die Verwandtschaft
s Aetherins zum Hydratwasser scheint also grösser zu sein,
s zu den eben genannten Stoffen, und nur eine höhere Tem-
ratur, doch nur im gewissen Grade hebt diese auf, bildet ein
ures erstes Aetherinhydrat, welches sich aber wieder bei mehr
esteigerter Temperatur zersetzt. Für sich bei 200° C. allein
ler mit Chlorcalcium erhitzt, bleibt der Alkohol stets Alkohol,
e eine Spur von Aetherbildung.

Um nun die Einwirkung der wasserleeren Schwefelsäure
if Alkohol zu erfahren, wurde dieselbe in absoluten Alkohol
eleitet; es entstand eine erhöhte Temperatur, schweflichte Säure
id der Geruch nach Weinöl. Wurde die Mischung von An-
ng an gut erkaltet, so geschah diese Zersetzung nicht, und
bildete sich eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Mischt man
tzt die Flüssigkeit mit Wasser, und setzt kohlensauren Baryt
nzu, so erhält man neben schwefelsauren Baryt ein auflösli-
es Barytsalz, welches sich sehr leicht zersetzt. Diess Salz
terscheidet sich vom weinschwefelsauren Baryt durch seine
nauflöslichkeit in Alkohol, Unkrystallisirbarkeit, und dadurch,
ss es beim Zersetzen in höherer Temperatur kein Weinöl,
ndern Schwefelsäure und ein Empyreuma bildet. Das ge-
ühte Salz hinterliess 61,333 p. C. schwefelsauren Baryt; mit
lpetersäure gekocht lieferte es die doppelte Menge schwefel-

saurem Baryt, durch die Zersetzung mit chlorwasserstoffsaurem Baryt, woraus folgt, dass, wenn man das neue Salz für sich glüht, man eine gleiche Menge freier Schwefelsäure, wie im schwefelsauren Baryt zurückbleibt, verjagt, und dass also diese Säure, wie die Weinschwefelsäure, doppelt so viel Schwefelsäure enthält, als zur Sättigung des Baryts nöthig ist. Da bei der Vermischung des Alkohols mit der Säure nur die neue Verbindung neben freier Schwefelsäure erzeugt wird, so muss die Kohlenwasserstoffverbindung dieselbe sein, wie im Alkohol, und demnach der Analyse gemäss das Salz bestehen aus:

Schwefelsäure . .	42,162 p. C.
Baryt	40,252 -
Kohlenstoff . .	11,438 -
Wasserstoff . . .	1,869 -
Wasser . . .	5,381 -
	101,102 -

Hieraus folgt die Formel:

$$2\dddot{S} + \dot{Ba} + C_4 H_8 + \dot{H}.$$

Hiernach betrachtete Magnus die Säure bestehend aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether *).

Da sich bei der Bildung dieser Säure ebenfalls ein Theil der angewandten Säure mit dem Wasser des zersetzten Alkohols verbindet, so hat Magnus diess untersucht und gefunden, das sich ein Säurehydrat bilde $= \dddot{S} + 1\frac{1}{2}\dot{H}$, während bei der Weinschwefelsäure $\dddot{S} + 2\dot{H}$ gebildet wird.

Leitete Magnus wasserleere Schwefelsäure in Aether, so bildete sich ebenfalls die gelbe Flüssigkeit wie beim Alkohol. Sie mischt sich mit dem Aether, dieser wird jedoch durch Zusatz von Wasser, nebst schwefelsäurehaltigem Weinöl abgeschieden. Mit Baryt entsteht ebenfalls ein auflösliches Barytsalz, dem vorigen ganz gleich. Die Bildung der neuen Säure ist aus dem Aether nur durch die gleichzeitige Bildung des Weinöls zu erklären, denn ein Theil Aether muss zersetzt werden, und sein Wasser abgeben, um die Hälfte der wasserleeren Säure zu sättigen. Das erhaltene Barytsalz zersetzt sich bei erhöhter Temperatur augenblicklich, und sondert schwefelsauren Baryt ab; kocht man die von der Basis getrennte Säure, und sättigt sie wieder mit Baryt, so erhält man ein Salz von ganz andern Eigenschaften, welches sich weder wie wein-

*) Poggendorff's Annalen. XXVII.

chwefelsaurer Baryt, noch wie die erstere Säure verhält. Das arytsalz besteht nach der Analyse aus:

Schwefelsäure . .	41,558
Baryt . . .	39,677
Kohlenstoff . . .	12,830
Wasserstoff . . .	2,097
Wasser . . .	4,742
	100,904.

Die Formel demnach $2\ddot{S} + \dot{B}a + C_4 H_8 + \dot{H}$.

Da nun die Bestandtheile beider Säuren gleich, ihre Eienschaften aber verschieden sind, so müssen wir sie als isoerisch betrachten.

Die Schlüsse, die **Magnus** aus seinen Resultaten zieht, nd:

Es giebt vier Verbindungen des Aetherins mit Schwelsäure:

a) Weinschwefelsäure, Aethionsäure $= (C_4 H_8 + 2\dot{H}) + 2\ddot{S} + Aq.$

b) Eine Säure, die durch Einwirkung von wasserleerer Schwefelsäure auf absoluten Alkohol oder Aether erhalten wird = Aethionsäure $= (C_4 H_8 + \dot{H}) + 2\ddot{S}$.

c) Eine durch die Veränderung der Aethionsäure enttandene, mit derselben isomere = Isäthionsäure $(C_4 8_4 + \dot{H}) + 2\ddot{S}$.

d) Schweres Weinöl $= (C_4 8_8 + \frac{1}{2}\dot{H}) + 2\ddot{S}$.

Fassen wir diese Ansichten von **Magnus** zusammen, so aben wir drei Hydratstufen eines Bisulphats der problematischen ase, Aetherin $= C_4 H_8$. Nach seiner Ansicht könnte man die nnahme, dass sich das Aetherin wie Ammoniak mit Säuren erbinde, nicht rechtfertigen, und dass man annehmen müsse, ur Aetherin mit Wasser, also nicht mehr Aether, verbinde ch mit Säuren, und dass die verschiedenen Verbindungen des etherins mit Wasser sich zu einander verhielten, wie die xydationsstufen eines Metalles zu einander. Wollten wir inessen diese Gründe kritisch betrachten, so möchte sich gegen en Hauptgrund: dass man die Verbindung des Aetherins mit äure, wegen ihres Wassergehaltes, nicht als solche betrachn könne, sondern nur des Aetherinhydrats, und dass die

Analogie mit den Ammoniaksalzen fortfalle, das einwenden lassen, dass die Ammoniaksalze eines bestimmten Antheils Wasser zu ihrer Constituirung bedürfen, und dass diess ebenfalls nur mit der Zersetzung des Salzes verloren gehen könne.

Die Untersuchungen über den Aether und seine Verbindungen, wurden von Liebig fortgesetzt, und die Resultate seiner Arbeiten haben ihn zu dem Schlusse geführt: Aether ist das Oxyd eines Radicals $= C_4\ H_{10}$.

Die Analyse des weinphosphorsauren Baryts und der Umstand, dass er beim Trocknen ohne Zersetzung 30,575 p. C. Krystallwasser = 13 Atomen verliert, sollen als Beweis gelten, dass man den mit Phosphorsäure verbundenen Aether als ein Oxyd des Radicals $C_4\ H_{10}$ betrachten könne, also $= C_4\ H_{10}\ O$, und dass dieselbe durch Trocknen mit dem Krystallwasser des Salzes das Atom Hydratwasser verliere, welches nöthig ist, um die Phosphorweinsäure zu bilden, welche als bestehend aus Alkohol und Phosphorsäure gedacht werden kann. Von den 13 Atomen Wasser, die der phosphorweinsaure Baryt verliert, gehören demnach 12 Atome dem Krystallwasser und 1 Atom der isolirten Säure noch an. Berzelius Ansicht über die rationellen Formeln der Kohlenwasserstoffverbindungen, nach welcher er den Aether betrachtet, als bestehend aus einem Oxyde des Radicals $C_4\ H_{10}$, mithin aus $C_4\ H_{10}\ O$, regte die Aufmerksamkeit von Liebig an und führte ihn zu neuen Untersuchungen. Es handelte sich um die Frage: sind der Alkohol, Aether und seine Verbindungen nach der Dumas'schen und Boullay'schen Ansicht zu betrachten als Hydrate des Radicals Aetherin $= C_4\ H_8$, und als seine Salze, oder sind sie nach Berzelius zu betrachten: als Oxyde, Oxydhydrate und Oxydhydratsalze eines Radicals Aethyl $= C_4\ H_{10}$. Für die procentisch-elementare Analyse ist diese Ansichtverschiedenheit ganz gleich, nur für die Erklärungsweise mancher chemischen Processe ist die Sache von Wichtigkeit. Stellen wir nun die Formeln von Dumas und Berzelius einander gegenüber, so finden wir folgende:

Dumas und Boullay.

Aetherinhydrat = Aether $= C_4\ H_8 + H_2\ O$

Bihydrat des Aetherins = Alkohol $= C_4\ H_8 + H_4\ O_2$

Essigsaures Aetherinhydrat = Essigäther = $(C_4\ H_8 + H_2\ O) + \bar{A}$
Chlorwasserstoffsaures Aetherin oder leichter Salzäther = $C_4\ H_8 + Cl_2\ H_2$.

Berzelius.

Aethyloxyd = Aether = $C_4\ H_{10} + O$
Aethyloxydhydrat = Alkohol = $C_4\ H_{10}\ O + H_2\ O$
Aethyloxyd Acetat = $(C_4\ H_{10}\ O) + \bar{A}$
Aethylchlorür $C_4\ H_{10} + Cl_2$.

Liebig führt als direct scheinenden Beweis gegen die Richtigkeit der Ansicht von Berzelius die Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak, und die Zusammensetzung des dabei gebildeten weissen Körpers an.

Oxaläther besteht nach Dumas's und Boullay's Ansicht aus erstem Aetherinhydrat = $C_4\ H_8 + H_2\ O$
mit wasserleerer Oxalsäure = $C_2\ \ O_3$

$$\overline{C_6\ \ H_{10}\ \ O_4.}$$

Wird Ammoniak mit dem Oxaläther zusammengebracht, so verbindet sich die Hälfte seines Aetherins mit dem ganzen Hydratwasser des Aetherinhydrats zu Alkohol, während die andere Hälfte des Aetherins sich mit der Kleesäure und einem halben Atom Ammoniak vereinigen. Dumas nennt diese Körper oxalweinsaures Ammoniak. Hier ist also die Vereinigung von Aetherin mit Oxalsäure. Einen zweiten Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von Dumas haben wir in den Verbindungen, die durch Platinchlorid und Alkohol entstehen, und die anzusehen sind als eine Verbindung von ölbildendem Gase mit Platin- und Kaliumchlorid. Weder die eine noch die andere Thatsache lässt sich nach der Ansicht von Berzelius genügend erklären, und noch weniger die Bildung der Weinschwefelsäure durch Verbindung von Schwefelsäure mit ölbildendem Gase. Diese mit der Berzelius'schen Ansicht im Gegensatz stehenden Thatsachen bewogen nun eben Liebig, dieselben zu prüfen, und es erwuchsen aus dieser Prüfung Resultate, die die Ansicht von Berzelius über das Aethyl völlig rechtfertigen sollten.

Was zuerst die von Hennel beobachtete Erzeugung von Weinschwefelsäure aus ölbildendem Gase, mittelst Schwefelsäure und Alkohol bereitet, betrifft, so hat die Erfahrung bis jetzt

gezeigt, dass man es trotz aller angewandten Reinigungsmethoden mittelst caustischem Kali und Schwefelsäure nie ganz frei von Aether und Alkoholdampf hat darstellen können. Liebig, der das Gas möglichst reinigte, brachte 80 — 120 Vol. Gas mit 5 Vol. weisser englischer Schwefelsäure in Berührung und fand, dass die Absorption nur 1,4 Vol. auf 1 Vol. Säure betrage, mithin die Angabe Faraday's, mit einem Volumen Säure 80 — 86 Vol. Gas verbunden zu haben, ihre Erklärung darin findet, dass das Gas mit Aether und Alkoholdampf, der begierig von der Säure absorbirt wird, verunreinigt war. Hieraus folgt der Schluss, dass zwischen ölbildendem Gase und Schwefelsäure eine Verwandtschaft nicht bestehe.

Was zweitens die Platin- und Kaliumchloridverbindungen betrifft, die mit Weingeist erzeugt werden, so lässt sich nur die Doppelverbindung aus Kaliumplatinchlorid vollkommen rein darstellen. Zeise lieferte die Analyse:

{ 2 At.	Platin	=	53,157203	p. C.
{ 4 -	Chlor	=	19,079542	-
{ 1 -	Kalium	=	9,539773	-
{ 2 -	Chlor	=	10,558424	-
{ 4 -	Kohlenstoff	=	6,589242	-
{ 8 -	Wasserstoff	=	1,075816	-
			100,000000.	

Demnach also eine Verbindung von Platinkaliumchlorid mit Aetherin. Diess Salz müsste im trocknen Zustande erhitzt nur Platin, Kalium, Kohlenwasserstoff und Chlorwasserstoff liefern, allein das Experiment des bei 110° getrockneten Salzes lieferte beim Erhitzen Kohle und ein nach Aether riechendes Wasser. Hieraus folgert Liebig, dass diese Verbindung eine Aethyloxydverbindung sei, und wendet gerade Zeise's Analyse als Beweis an. Zeise erhielt:

Platin .	51,1796	als mittlere Resultate von mehreren Analysen.
Chlorkalium	20,059	
Kohlenstoff	6,6623	
Wasserstoff	1,3146	

Liebig nimmt hiernach an, dass die Analyse ergab:

Platin	51,1790
Chlor	18,3610
Chlorkalium . . .	20,059
Kohlenstoff . . .	6,623
Wasserstoff . . .	1,314
	97,5366.

Den Verlust von 2½ p. C. bestimmt er als Sauerstoff, der zur Zusammensetzung des Salzes gehören müsse, weil eben bei der Zersetzung Wasser gebildet werde. Diess führt ihn nun zu dem Schluss, diese Verbindung zu betrachten als bestehend aus:

	2 At. Platin	. . . . .	51,179
	4 - Chlor	. . . .	18,361
	1 - Kalium } 2 - Chlor }	. . .	20,059
Aethyl-oxyd {	4 - Kohlenstoff	. . . .	6,662
	10 - Wasserstoff - Aether	. .	1,314
	1 - Sauerstoff	. . . .	2,420
			99,995.

Was nun endlich drittens die Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak betrifft, so hat die Analyse nachgewiesen, dass das weinoxalsaure Ammoniak dem Oxamid völlig gleich zusammengesetzt ist, und dass dasselbe Resultat erhalten werde, wenn man Oxaläther mit Aetzammoniakflüssigkeit mischt. Das Oxamid und das weinoxalsaure Ammoniak sind als vollkommen identisch zu betrachten, beide sind in siedendem Wasser, Weingeist und Aether wenig löslich, in der Wärme sublimiren beide ohne Rückstand, und erhitzt werden beide zerlegt und entwickeln Cyangas. Analysirt liefern beide 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff. Mit Alkalien erhitzt geben beide Kleesäure und Ammoniak, ohne Aether und Weingeist; Schwefelsäure zerlegt es in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. 100 Theile bestehen aus:

	Gefunden.		Berechnet.
Stickstoff	31,5811	= 2 At. =	31,9064
Kohlenstoff	27,2727	= 2 - =	27,5547
Wasserstoff	4,6169	= 4 - =	4,4982
Sauerstoff	36,5292	= 2 - =	36,0451
	100,0000		99,0064.

Die Bildung des Oxamids erklärt sich also hiernach folgendermaassen:

1) Oxaläther = $(C_4\ H_{10}\ O) + (C_2\ O_3)$	$= C_6$	H_{10}	O_4	
2) Ammoniak	= —	H_6	—	Az_2
	C_6	H_{16}	O_4	Az_2.
Es wird gebildet 1 At. Weingeist	$= C_4$	H_{12}	O_2	
1 Atom Oxamid	$= C_2 +$	$H_4 +$	$O_2 +$	Az_2
	C_6	H_{16}	O_4	Az_2.

Die Zersetzung des Oxaläthers mittelst Ammoniak ist auf die Weise erklärlich, dass sich ein Atom Sauerstoff der Kleesäure = $C_2\ O_3$, mit 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks = $H_6\ Az_3$ verbinden; das gebildete Wasser = $H_2\ O$ verbindet sich mit dem Aethyloxyde des Oxaläthers zu Weingeist = $C_4\ H_8\ O + H_2\ O$. Zurück bleibt C_2 und O_2 von der Oxalsäure, Az_2 und H_4 vom Ammoniak, und beide bilden das Oxamid = $C_2 + H_4 + Az_2 + O_2$.

Die Eigenschaft des Alkohols, die der Aether nicht besitzt, von Chloriden, wie Chlorphosphor und Chlorarsenik, zerlegt zu werden, gilt Liebig, wegen der grossen Kraft dieser Chloride, mit der sie Wasser zerlegen, für einen unwiderleglichen Beweis:

1) Dass Dumas's und Boullay's Ansicht über die Constitution des Aethers aus Aetherin und Wasser durch keine Thatsache belegt sei, und dass sie der Erfahrung nicht entspreche.

2) Dass die einzige folgerechte Ansicht, der keine Thatsache widerspreche, und welche alle Erscheinungen, die bei seinen Verbindungen beobachtet werden, befriedigend erklärt, die von Berzelius aufgestellte sei, wonach der Aether als Aethyloxyd anzusehen sei.

Liebig hofft ferner, durch Einwirkung von Kalium auf Chlorwasserstoffäther = $C_4\ H_{10} + Cl_2$, das Chlor zu entfernen, und vielleicht das Aethyl darzustellen.

Beweise für die Ansicht, dass Alkohol ein Hydrat des Aethyloxyds sei, und nicht eines besondern Radicals, will Liebig 1) aus der Eigenschaft des Aetherdampfs, sich mit gleichen Raumtheilen Wasserdampf ohne Verdichtung zu vereinigen, und damit Wasserdampf zu bilden, herleiten. Die Verwandtschaft des Hydratwassers ist indessen so gering, dass schon eine so schwache Säure, wie die Essigsäure, im Stande ist, dasselbe zu entfernen, und die Stelle desselben einzunehmen.

2) Die Eigenschaft der Weinphosphorsäure, die als eine Verbindung von Alkohol mit Säure zu betrachten ist, in der Verbindung mit Baryt bei 100° ausser dem Krystallwasser noch ein Atom Wasser zu verlieren, und selbiges wieder aufzunehmen, spricht ebenfalls dafür.

3) Die Bildung von Benzoeäther = $C_4\ H_{10}\ O + C_{14}\ H_{10}\ O_3$ aus Chlorbenzoyl = $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + Cl_2$ und absolutem Alkohol = $C_4\ H_{12}\ O_2$, ist als eine einfache Wasserzersetzung zu

betrachten, indem sich Chlor des Chlorbenzoyls mit 2 At. Wasserstoff des Hydratwassers vom Aethyloxyde = Aether verbindet, und das Atom Sauerstoff sich mit dem Benzoyl zur Benzoesäure umwandelt, die dann mit dem gebildeten Aether als benzoesaures Aethyloxyd oder Benzoeäther erscheint. Bei der Bildung von Aether mittelst Fluorboron oder Chlorzinn findet ganz dasselbe Statt, nun findet keine Verbindung der Boraxsäure oder des Zinnoxyds mit dem gebildeten Aether Statt.

Ueber die Bildung von Magnus's Aetherschwefelsäure bemerkt Liebig, dass sie auf einer blossen Wasserentziehung beruhe.

Nach allen diesen Erörterungen hielt sich Liebig berechtigt, den Alkohol als Hydrat des Aethyloxydes anzusehen. Rationelle Formeln für die Kohlenwasserstoffverbindungen entwickelt derselbe nun, indem er das hypothetische Radical $C_4 H_{10}$ Aethyl nennt, und dafür das Zeichen E setzt:

E = Aethyl = $C_4 H_{10}$

E + O = Aethyloxyd, Aether = $C_4 H_{10} + O$

E + O_2 = Holzgeist

EO + $\dot{H}$ = Aethyloxydhydrat = Alkohol

E + Cl_2 = Aethylchlorür oder Chlorwasserstoffäther

E + Br_2 = Aethylbromür

EO + $\bar{O}$ = Aethyloxalat = Oxaläther

EO + $\bar{B}e_3$ = Aethylbenzoat = Benzoeäther

EO + $\ddot{\bar{N}}$ = Aethylnitrat = Salpeteräther

EO + $\bar{A}$ = Aethylacetat = Essigäther

3(EO) + $\bar{A}$ = Acetal

(EO + $\dot{H}$) + 2$\dddot{S}$ = Weinschwefelsäure

EO + 2$\dddot{S}$ = Aetherschwefelsäure

EO + 2(Cl_2 Pl) = Weinchlorplatinsäure

(EO + A) + Ca Cl_2 = Verbindung von Chlorcalcium mit Essigäther

3(E Cl_2) + 2(C_2 Cl_5) = Verbindung im rohen schweren Salzäther

2(EO + $\dot{H}$) + 4$\ddot{C}$ = Rohrzucker

2(EO + 4$\dot{H}$) + 4$\ddot{C}$ = Traubenzucker.

Liebig analysirte den Rohrzucker im krystallisirten Zustande und erhielt:

	Liebig	Berzelius	Gay-Lussac	Prout
C =	42,301	41,98	42,47	42,86
H =	6,454	7,05	6,90	6,35
O =	51,501.	51,31.	50,63.	50,80.

Es besteht demnach der Zucker aus:

12 At.	Kohlenstoff	= 42,58 p. P.
22 -	Wasserstoff	= 6,37 -
11 -	Sauerstoff	= 51,05 -
		100,00 -

und nicht, wie Dumas angiebt, aus C_6 H_{10} O_5, die Formel für denselben also 2 At. $E O + \dot{H}$ und 4 At. $\ddot{C}$, das eine Atom Wasser ist Krystallwasser, und wird durch Verbindung mit Bleioxyd abgeschieden. Nach dieser Ansicht bildet Zucker durch Gährung, indem er ein Atom Wasser noch aufnimmt und Kohlensäure fahren lässt, Alkohol.

Traubenzucker berechnet Liebig nach Prout und Saussure's Analyse zu C_{12} H_{28} O_{14}, das Amylon zu C_{12} H_{20} O_{10}, den Gummi zu C_{12} H_{22} O_{11}, den Milchzucker zu C_{12} H_{24} O_{12}.

Aus allen diesem und aus der Analogie mit dem Harnstoff und dem Asparagin, wovon ersterer aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, und letzteres aus Asparaginsäure, Ammoniak und Wasser besteht, schliesst Liebig, weil auch hieraus die Alkalien nicht Ammoniak ausscheiden können, wie bei den gewöhnlichen Ammoniaksalzen, dass man mit demselben Rechte das Amylon, Zucker, Gummi, als Salze und den Aether als ein Oxyd betrachten könne. Das Benzin giebt uns übrigens einen Beweis, dass eine Kohlenwasserstoffverbindung durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff einen Körper bilden kann (Benzoyl), der im Stande ist, durch Aufnahme von Sauerstoff in eine Säure, Benzoesäure, umgewandelt zu werden, und der sich nicht allein mit Wasserstoff (Bittermandelöl), sondern auch mit Stickstoff verbinden kann. So sehen wir etwas Aehnliches beim Milchzucker, der durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff und Verlust von 2 At. Wasser in Schleimsäure umgewandelt wird. Schleimsäure aber zerfällt wieder durch Einwirkung der Salpetersäure in Kohlensäure und Kleesäure.

Liebig betrachtet ferner die Oxalsäure bestehend aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, letzteres sei die Basis.

Ueber die Aetherbildung stellt **Liebig** nun folgende Theorie auf:

Aether wird auf die Weise gebildet, dass Alkohol mit solchen Körpern in Berührung kommt, die eine grosse Verwandtschaft zum Wasser haben, als da sind: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorboron, Chlorphosphor, Chlorzinn, Chlorarsenik, und dass diese demselben ein Atom Wasser entziehen. (Diese Wasserentziehung ist aber so zu verstehen, dass sich der entziehende Körper chemisch mit demselben verbindet, sonst könnte Chlorcalcium, wegen seiner grossen Neigung sich mit Wasser zu vereinigen, auch zur Aetherbildung, benutzt werden.) Allein durch diese Annahme von **Liebig** ist immer noch nicht die Mitwirkung der Weinschwefelsäure zur Aetherbildung, und die Eigenschaft derselben, die Schwefelsäure bei der Aetherbildung, selbst schon bei grosser Verdünnung, immer noch zur Aethererzeugung zu disponiren, erklärt.

Den Umstand, weshalb bei der Zersetzung des Alkohols in Aether und Wasser, wo beide doch im Entstehungsmomente in Berührung sind, sich nicht wieder zu Alkohol vereinigen, sondern neben einander entweichen, erklärt **Liebig** sehr treffend dadurch, dass er annimmt, dass z. B. an einer Stelle in der Mischung aus Alkohol und Säure, die Bildung von Aether vor sich gehe, diese Stelle ist nun umgeben von Schwefelsäurehydrat, das aus der Zersetzung der Weinschwefelsäure entsteht, diess wirkt auf den Aether nicht chemisch ein, siedet erst bei 316° und giebt erst bei dieser Temperatur Wasser ab, während die Mischung schon bei einer Temperatur von 130° zersetzt wird. Wasserdampf entsteht erst dann, wenn der Aetherdampf, der die Temperatur des Siedepunctes der verdünnten Säure hat, durch diese Flüssigkeit in die Höhe steigt. Deshalb ist es nöthig, um viel Aether zu erzeugen, dass das Sieden so stark wie möglich vor sich gehe.

Mitscherlich *) sagt über die Aetherbildung Folgendes: Aether wird durch Zersetzung des Alkohols mittelst verschiedener Säuren gebildet. Nimmt man von 2 Maass Alkoholdampf ein Maass Wasserstoffgas, und ein halb Maass Sauer-

*) **Poggendorff's** Annalen XXXI.

stoffgas, mithin ein Maass Wasserdampf, so erhält man ein Maass Aetherdampf. Es geben also 100 Theile Alkohol

80,64 Aether
19,36 Wasser
100,00.

Mitscherlich setzt zu 50 Theilen absoluten Alkohols mit Vorsicht 100 Theile englischer Schwefelsäure und 20 Theile Wasser, erwärmt sie bis 140° und bemerkt den Stand der Flüssigkeit. Jetzt lässt er Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit in dem Maasse zufliessen, dass der Siedepunct nicht verändert wird. Das Destillat enthält Aether, Alkohol und Wasser und beträgt genau so viel am Gewichte, wie der angewandte Alkohol. Das Destillat besteht aus:

65 Aether
18 Alkohol
17 Wasser.

Nach den Resultaten der Berechnung mussten auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen. Die Aetherbildung findet am reichlichsten bei 140 — 150° Statt, bei 160° findet schon Zersetzung der Schwefelsäure Statt, doch noch bei 200° erscheint Aether.

Da nun bei der Aetherbildung fortwährend Aether mit Wasser übergeht, und die Schwefelsäure, wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, dieses doch wohl eher anziehen würde, als das erst aus dem Alkohol zu bildende, welches durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten, und fast bei derselben Temperatur getrennt wird, so entstehen wieder gerechte Zweifel gegen die Theorie der Aetherbildung. Desgleichen entziehen das Kali oder Natron, trotz ihrer grössern Verwandtschaft zum Wasser, dem Alkohol nicht die Elemente desselben.

Desgleichen wird die Theorie der Aetherbildung aus Weinschwefelsäure dadurch umgestossen, dass diese aus Alkohol und Säure nach Liebig's und Wöhler's Analyse bestehen soll, und dass sie für sich destillirt, Alkohol erzeuge; ein Gleiches entsteht, wenn man weinschwefelsaures Kali mit Kalk erhitzt bis 200°.

Mitscherlich folgert nun, dass, da Aether bei 140° erzeugt werde, durch Zerfallen des Alkohols in Aether und Wasser, Verbindung und Zersetzung zugleich Statt finde und

nennt diese: Verbindung und Zersetzung durch Contact. Als Analogon giebt Mitscherlich das Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds durch Gold oder Mangansuperoxyd in Wasser und Sauerstoff, ohne dass die Substanzen im geringsten Veränderung erlitten. Ganz ähnlich ist die Umwandlung des Zuckers in Alkohol, dieses in Essig, des Harnstoffs mit Wasser, in Cyansäure und Ammoniak.

Die Untersuchungen über die Weinschwefelsäure, die besonders mit weinschwefelsaurem Baryt von Liebig, Wöhler und Magnus angestellt waren, und die so übereinstimmende Resultate gaben, veranlassten Marchand, die Salze der Weinschwefelsäure zu prüfen, und sonderbarer Weise fand derselbe, dass das weinschwefelsaure Kalksalz zwei Atome Krystallwasser enthalte. Er hatte das zur Analyse angewandte Kalksalz nur durch Anwendung eines Luftstromes vollständig getrocknet, mithin die Zersetzung desselben mittelst Wärme vermieden. Dasselbe Resultat erhielt er durch Trocknen des gepulverten Salzes unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium. Das Salz wurde nun unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet, der Verlust an Wasser betrug dabei 10,914 p. C. Nach der Analogie des Barytsalzes berechnet, erhält man die Formel:

$$\begin{aligned} \dot{Ca}\,\dddot{S} &= 41{,}784 \text{ p. C.} \\ \dddot{S} &= 24{,}430 \quad - \\ C_4\,H_8 &= 17{,}337 \quad - \\ 3\dot{\overline{H}} &= 16{,}449 \quad - \\ \hline & \ 100{,}000 \quad - \end{aligned}$$

Der Gewichtsverlust von 10,966 entspricht daher genau 2 Atomen Wasser.

Weinschwefelsaurer Kalk geglüht lieferte 41,981 p. C. $\dot{Ca}\,\dddot{S}$, der Berechnung fast gleichkommend.

Weinschwefelsaurer Baryt verlor unter der Luftpumpe 8,209 p. C., welches fast 2 At. = 8,482 p. C. entspricht. Das geglühte Salz hinterliess 59,958 p. C. schwefelsauren Baryt, wogegen die aufgestellte Formel nur 54,973 p. C. schwefelsauren Baryt angiebt; zieht man von der von Magnus angegebenen Formel aber 2 Atome Wasser ab, so erhält man für den schwefelsauren Baryt 60,067 p. C., wenn man die Berechnung nach der Formel:

$$\dot{Ba}\,\dddot{S} + \dddot{S} + C_4\,H_8 + H_2\,O \text{ macht.}$$

Wurde weinschwefelsaurer Baryt angewandt, der über Schwefelsäure getrocknet war, so hinterliessen 100 Theile nach dem Glühen 55,103, also eine Menge, die mit den Resultaten aller bisherigen Untersuchungen übereinstimmt, mithin den Schluss machen lässt, dass das angewandte Salz noch ein Atom Krystallwasser gebunden hielt. Demnach besteht das weinschwefelsaure Baryt und Kalksalz aus:

$$\dot{Ba} \text{ oder } \dot{Ca}\,\dddot{S} + \dddot{S} + C_4\,H_8 + 3\bar{H}.$$

Ganz gleich verhielt sich das Natronsalz. Weinschwefelsaures Natron getrocknet und unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure gebracht, verlor 10,722 p. C. = 2 At. Wasser = (10,783). Das Salz aufgelöst und krystallisirt lieferte dieselben Krystallformen und beim erneuerten Trocknen dieselben Resultate.

Anders zeigt sich das weinschwefelsaure Kali, welches kein auf die oben angeführte Weise entfernbares Wasser hat, mithin ist entweder kein Krystallwasser im Salze, oder die Verwandtschaft der Säure zum Wasser ist zu schwach, um dasselbe dem Kalisalze entziehen zu können. Glühen des Salzes und die Verpuffung desselben mit salpetersaurem Kali führten zu den Resultaten, dass, zugleich mit der Elementaranalyse, dasselbe angesehen werden muss, als bestehend aus:

$$\begin{aligned} 24{,}590 &= 1 \text{ At. } \dddot{S} \\ 52{,}620 &= 1 \text{ - } \dot{K}\,\dddot{S} \\ 14{,}429 &= 4 \text{ - } C \\ 3{,}106 &= 10 \text{ - } H \\ 5{,}255 &= 1 \text{ - } O. \end{aligned}$$

Die Formel demnach: $2\dddot{S} + \dot{K} + 4C + 8H + \dot{\bar{H}}$.

Die Schlüsse hieraus sind:

1) Das weinschwefelsaure Kali enthält nur ein Atom Wasser, und diess gehört zur Zusammensetzung der Weinschwefelsäure, da das Salz kein Krystallwasser enthält.

2) Die Weinschwefelsäure verbindet sich zu Salzen, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, und auch zu solchen, die kein Krystallwasser enthalten.

3) Die Zusammensetzung der Säure ist demnach $2\dddot{S} + C_4\,H_8 + \dot{\bar{H}}$, also als schwefelsaures Aetherinhydrat, oder auch als E O + $2\dddot{S}$ wasserleere Schwefelsäure und Aether.

Nach diesen Thatsachen muss die Erzeugung von Alkohol

durch Erhitzen des weinschwefelsauren Kalis mit Kalkhydrat, nur dem Hydratwasser des Kalks zugeschrieben werden, was frei wurde, indem sich ein Atom Schwefelsäure des Salzes mit dem Kalke verband, und nun mit dem frei werdenden Aether zu Alkohol umwandelte.

$$(\dot{K} + 2\dddot{S} + \dot{\bar{H}} + C_4 H_8) + \dot{Ca}\,\dot{\bar{H}} = (\dot{K}\,\dddot{S}\,\dot{Ca}\,\dddot{S})\; C_4 H_8 + 2\dot{\bar{H}}.$$

Hieraus folgt ferner noch, dass Alkohol das Hydrat des Aethers sei, und dass wir, wenn wir das im äthionsauren und isäthionsauren Baryt gefundene Wasser als zur Säure gehörig betrachten wollen, drei isomerische Verbindungen des Aethers mit der Schwefelsäure besitzen.

Diese Untersuchungen wiederholte Liebig, und fand, dass er den weinschwefelsauren Kalk nach Marchand's Anweisung getrocknet, einen Verlust von 11,2 p. C. erlitten habe. Nach dem Glühen blieben 47,32 schwefelsaurer Kalk zurück. Weinschwefelsaures Kali verlor nichts von seinem Gewichte, enthielt also kein Krystallwasser. Er bemerkt ferner, wenn man weinschwefelsaures Kali mit Kalkhydrat bis 200° erhitze, so erhalte man Alkohol, nehme man aber Aetzkalk, anstatt des Kalkhydrats, so erhalte man eine Flüssigkeit, die mit Wasser gemischt, schweres Weinöl fallen lasse, und wenn man die Erhitzung über 200° treibe, so schwärze sich die Mischung, und man erhalte neben dem schweren Weinöle, Weingeist und ölbildendes Gas. Weinschwefelsaurer Kalk mit Kalk erhitzt, giebt Alkohol und schweres Weinöl, ist das weinschwefelsaure Salz aber krystallisirt, so entsteht nur Alkohol.

Liebig führt noch an, dass, wenn man bei gelinder Wärme eine Mischung von 5 Theilen krystallisirtem weinschwefelsaurem Kalk mit einem Theile Essigsäure, aus getrocknetem Bleiacetat und Schwefelsäure bereitet, destillire, so erhält man eine grosse Menge des reinsten Essigäthers, der weder Säure enthält, noch mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, mehr als $1/_6$ verliert, woraus zu schliessen ist, dass er keine Spur von Weingeist enthält.

Destillirt man 5 Theile weinschwefelsaures Kali mit 5 Theilen Schwefelsäure und einem Theile Wasser, so erhält man vollkommen reinen Aether. Hieraus folgt, dass sich durch die Zersetzung der Weinschwefelsäure in erhöhter Temperatur auf dieselbe Weise, wie bei der gewöhnlichen Bereitungsweise,

Aether bildet. Hennel hat diese Erfahrungen schon la gemacht, und daraus denselben Schluss gezogen.

Phosphorweinsäure mit essigsaurem Kali erhitzt, giebt eb falls Essigäther.

Diess wären nun im Zusammenhange die Thatsachen, sich aus den Untersuchungen über die Einwirkungen der Schw fel- und Phosphorsäure, des Fluorboron, des Chlorarseniks Chlorphosphors auf den Alkohol ergeben haben, und die wendung dieser Resultate auf die Zusammensetzung und dung des Aethers. In einem Zeitpuncte wie dem jetzigen, die organische Chemie in einer mächtigen Crisis begriffen möchte schwer zu entscheiden sein, welche der zusamn gestellten Ansichten die richtige sei, denn kaum hat man Gründe für und wieder die eine oder andere Ansicht erwo und ist zu einem Entschlusse gekommen, so stösst die Entd kung eines neuen Körpers in dieser Reihe, das ganze Geb über den Haufen.

Wenden wir uns jetzt zu den Resultaten, die durch Einwirkung der Halogene und der Wasserstoffsäuren dersel auf ölbildendes Gas und seine Hydrate erzeugt werden, so ben wir Producte, die sich als Verbindungen von ölbilden Gase = Aetherin mit Chlor, Brom betrachten lassen, fe Verbindungen, die anzusehen sind als bestehend aus: Aeth mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Cy wasserstoff.

Chloräther = $C_4\ H_8 + Cl_4$

Chlorwasserstoffäther = $C_4\ H_8 + Cl_2\ H_2$, könnte auch gesehen werden als Chloräthyl = $C_4\ H_{10} + Cl_2$

Bromäther = $C_4\ H + Br_4$

Bromwasserstoffäther = $C_4\ H_8 + Br_2\ H_2$, könnte betrac werden als Bromäthyl = $C_4\ H_{10} + Br_2$

Jodwasserstoffäther = $C_4\ H_8 + J_2\ H_2$ oder

Jodäthyl = $C_4\ H_{10} + J_2$

Cyanwasserstoffäther = $C_4\ H_8 + Cy_2\ H_2$ oder

Cyanäthyl = $C_4\ H_{10} + Cy_2$.

Chloräther wird erzeugt durch Einwirkung von Chlor einen Ueberschuss ölbildenden Gases. Nach der Analyse ...s und Regnault besteht derselbe aus gleichen Vo ... ölbildenden Gases und Chlor, wogegen Liebig

Zusammensetzung desselben aus C_8 H_8 und Cl_{15} bestehend fand. Löwig*) hat bei der Zersetzung des Aethers durch Zusatz von so viel Brom, als in demselben löslich ist, folgende Resultate erhalten. Er destillirte die zersetzte Flüssigkeit, bei gelinder Wärme über und behielt im Rückstande

Bromal = C_4 H_1 O_2 Br_3
schweren Bromäther = C_8 H_8 O_6 Br_8
Bromwasserstoffsäure = Br_2 H_2
Bromwasserstoffäther = C_4 H_8 + Br_2 H_2
Ameisensäure = C_2 H_2 O_3.

Wird der Rückstand mit Wasser gemengt, so erhält man nach 24 Stunden schöne Krystalle von Bromalhydrat. Die Analyse desselben lieferte:

4 At.	C =	7,83
5 -	H =	1,59
6 -	O =	15,34
3 -	Br. =	75,24
		100,00.

Mit wässrigen Alkalien gekocht, liefern 2 Atome des Bromalhydrats: Ameisensäure, Bromoform und Wasser. Die Bereitung des Chlors, Brom- und Jodwasserstoffäthers ist bekannt.

Dumas liess zu 14 Liter Chlorkohlenoxyd 30 Gramme absoluten Alkohol treten. Das Gemenge erhitzte sich und nahm eine gelbe Farbe an; die Flüssigkeit verdünnte er mit dem gleichen Volumen destillirten Wasser, wodurch sie in eine schwere, ölartige und in eine leichtere, Salzsäure enthaltende zerfiel. Die rectificirte ölartige Flüssigkeit besass alle Eigenschaften eines Aethers, allein sie enthielt Chlor, brannte mit grüner Flamme und bildete nach seiner Verbrennung mit Silberauflösung Chlorsilber. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	34,2	= C_6
Wasserstoff	5,0	= H_{10}
Chlor	30,7	= Cl_2
Sauerstoff	30,1	= O_4
	100,0.	

Die Formel ist demnach C_2 O_3 Cl_2 + C_4 H_8 + $\dot{H}$. und anzusehen als bestehend: aus Aether und einem Chloride der Oxalsäure. Dumas nennt diese Verbindung Oxychlorocarbonaether und die Säure Oxychlorocarbonsäure. Die Entste-

*) Poggendorff's Annalen XXXVI.

hung des Aethers erklärt Dumas so, dass, wenn 4 Volumina Gas und Alkohol zusammenkommen, so wird die Hälfte des Wassers vom Alkohol durch 4 Volumina Chlor zersetzt, es entsteht Chlorwasserstoffsäure und der neue Aether, durch Zeichen ausgedrückt.

$Cl_4\ C_2\ O_2$ = Chlorkohlenoxyd + $C_4\ H_{12},\ O_2$ = Alkohol; es entsteht: $(Cl_2\ H_2) + (Cl_2\ C_2\ O_3 + C_4\ H_8 + \dot{H})$. Der Aether ist flüssig, farblos, ohne Reaction auf Lackmus, kocht bei 94° C. und hat ein spec. Gew. = 1,133, die Dichtigkeit des Dampfs ist = 3,823. Mit warmem Wasser zersetzt er sich und bildet Chlorwasserstoffsäure; durch concentrirte Schwefelsäure wird er aufgelöst und beim Erwärmen in Chlorwasserstoff und brennbares Gas, wahrscheinlich Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, zerlegt. Mit Ammoniak-Flüssigkeit erhitzt sich der Aether und bildet Chlorammonium und einen neuen Körper, den Dumas Urethan nennt. Man erhält diesen Körper durch Austrocknen der Flüssigkeit unter der Luftpumpe und Destilliren aus dem Oelbade. Die neue Substanz destillirt über und erstarrt zu weissen Blättern. Sollte das Urethan Chlorreaction zeigen, so wird die Destillation wiederholt. Trocken ist das Urethan weiss, unter 100° C. schmelzbar, bei 108 unverändert flüchtig, feucht zerfällt es in der Hitze und bildet viel Ammoniak. Wasser und Alkohol lösen es gut auf und bilden nach dem Verdunsten schöne Krystalle. Die Analyse gab:

Kohlenstoff 40,8 = C_3
Wasserstoff 7,9 = H_7
Stickstoff 15,7 = N
Sauerstoff 35,8 = O_2,

und ist anzusehen, als bestehend aus: Kohlenwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure = $C_2\ O_4 + C_4\ H_8 + N_2\ H_6$, oder als ein Doppelsalz, bestehend aus kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Aetherin. Dumas nannte diesen Stoff Urethan, weil man ihn auch bestehend ansehen kann aus: Kohlensäure-Aether und Harnstoff. Die Dichtigkeit des Urethandampfs betrug 3,14.

Bei der erneuerten Untersuchung des Oxaläthers fand J. Dumas die Zusammensetzung ganz so, wie sie früher an-

gegeben war $= C_2\ O_3 + C_4\ H_8 + \dot{H}$. Bei der Behandlung des Oxaläthers mit Aetzammoniakflüssigkeit erhielt auch er wie Liebig das Oxamid $= C_2\ O_2\ N_2\ H_4$. Behandelte Dumas aber Oxaläther mit trocknem Ammoniakgase, so erhielt er ein neutrales, wasserfreies Doppelsalz aus Oxalsäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak, das er bei seinen frühern Untersuchungen: weinoxalsaures Ammoniak, jetzt aber Oxamethan nennt und dem Urethan anreiht. 100 Theile Oxaläther und trocknes Ammoniak geben auf diese Weise 76 — 77 Theile Oxamethan, während es nur 60 Theile Oxamid geben müsste. Das Oxamethan stellt weisse, glänzende Blättchen dar, löst sich in heissem Alkohol, wird nicht dadurch zersetzt, krystallisirt aus der Lösung, wird durch heisses Wasser zersetzt, vielleicht in Alkohol und doppeltoxalsaures Ammoniak, schmilzt bei 100° und sublimirt bei 220°. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	41,50	$= C_4$
Wasserstoff	6,06	$= H_7$
Stickstoff	11,81	$= N$
Sauerstoff	40,63	$= O_3$
	100,00.	

Die atomistische Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_2\ O_3 \quad C_2\ H_4 + N\ H_3.$$

Auch kann man es ansehen als eine Verbindung von

$$\left.\begin{array}{l} \text{Oxaläther} = C_2\ O_3 + C_4\ \dot{H}_8 + \dot{H} \text{ mit} \\ \text{Oxamid} \quad = C_2\ O_2 + N_2\ H_4 \end{array}\right\} \text{Oxamethan.}$$

Dumas schliesst nun hieraus, dass, wenn man $\dot{H}$ in das zweite Glied versetzt, man wasserfreie oxalsaure Salze von Kohlenwasserstoff aus Ammoniak erhält $= C_2\ O_3 + C_4\ H_8$ und $C_2\ O_3 + N_2\ H_6$ und findet hierin eine Bestätigung seiner Ansicht vom Aetherin und das Verwerfen der oxydirten Basen, z. B. Aethyloxyd und der ternären Radicale in der organischen Chemie.

Gehen wir nun auf die isolirte Einwirkung des Chlors und Broms auf den Alkohol über, so kommen wir zu dem von Liebig entdeckten Chloral und dem von Löwig entdeckten Bromal. Des Bromals ist bereits beim Bromäther Erwähnung gethan, wir wenden uns daher zu den neuern Untersuchungen J. Dumas's über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

Die sicherste Methode, um Chloral aus Alkohol zu bereiten, ist die, dass man trockenes Chlor auf absoluten Alkohol wirken lässt; die Bereitungsart ist langwierig und mühsam. Um ein halbes Kilogramm Alkohol zu sättigen, gehören zwölf hundert Liter Chlor und es entstehen 1500 Liter Chlorwasserstoffgas; Dumas lässt das Gas erst durch eine grosse Flasche gehen und dort erkalten, lässt es dann durch Chlorcalcium streichen, jetzt durch eine dritte Flasche, die Sicherheitsflasche, und endlich in den Alkohol gehen. Ein Ableitungsrohr für das sich bildende Chlorwasserstoffgas ist im Ballon befindlich. Nachdem eine grosse Menge Chlor absorbirt und viel Chlorwasserstoff gebildet ist, wird die Flüssigkeit gelb, man erwärmt sie jetzt um die Absorption zu befördern und beharrt damit so lange, bis die fast siedende Flüssigkeit nicht mehr auf Chlor wirkt. Dumas erreicht auf diese Weise in 3 Tagen das, was Liebig in dem eigends dazu erfundenen Apparat nur in 12 — 14 Tagen erreicht haben würde. Die Flüssigkeit wird mit dem dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt. Das Chloral sammelt sich oben auf und destillirt rasch über; sobald die klare Schicht aus der Retorte entfernt ist, hört man auf zu destilliren. Das Destillat wird in eine Retorte mit Thermometer gethan und darin so lange erhitzt, bis der Siedepunct constant 94 — 95° C. ist, jetzt wird der Rückstand wieder mit Schwefelsäure behandelt und das Destillat von neuem zum Sieden erhitzt. Diess geschieht deshalb, um das Chloral vom Alkohol durch Aetherbildung zu befreien und diesen wieder durch das Erhitzen des Chlorals, das mit Aether und Chlorwasserstoff gemischt, vom Chloral zu entfernen. Endlich rectificirt man das Destillat über Calciumoxyd, um es vom Chlorwasserstoff zu befreien, aus einem Bade von Kochsalz. Nur muss man nicht zu viel Kalk anwenden, weil zuletzt sich zwischen dem nicht mit Chlorwasserstoff gesättigten Aetzkalk aus dem Chloraldampf eine so lebhafte Reaction einstellt, dass der Kalk glüht und alles Chloral zerstört wird.

So erhaltenes wasserfreies Chloral ist farblos, ölig, neutral, von durchdringendem Geruch, ohne Reaction auf Silbersalze. Die Analyse hat für das Chloral die Formel: $C_4\ H_2\ Cl_6\ O_2$ gegeben, die Dichtigkeit des Dampfs durch Experiment = 5,05, durch Berechnung 5,061. Basen zersetzen das Chloral unter

Einwirkung des Wassers in einen neuen Körper, Chloroform, den wir noch kennen lernen werden, und Ameisensäure. Chloroform = C H + Cl_3 wird erzeugt, wenn man Alkohol mit einer wässrigen Lösung des Chlorkalks destillirt. Liebig und Soubeiran haben diese Substanz gleichzeitig entdeckt und Liebig sie für eine Verbindung von C_2 Cl_5, Soubeiran für eine Verbindung von Kohle, Chlor und Wasserstoff erklärt. J. Dumas bestimmt die Dichtigkeit des Chloroform-Dampfes zu 4, 2. was mit Liebig's Annahme nicht stimmt; die Analyse gab:

Kohlenstoff	10,24	= C
Wasserstoff	0,83	= H
Chlor	88,93	= Cl_3
	100,00.	

Das Experiment gab eine Dichtigkeit des Dampfes = 4,119, die Rechnung 4,113. Hieraus schliesst Dumas, dass diesem Körper die Formel: C_2 H_2 Cl_6 gebühre. Merkwürdiger Weise entspricht diese Formel, wenn man anstatt des Chlors Sauerstoff setzt, der wasserfreien Ameisensäure; würde man dieser Flüssigkeit also eine Base zusetzen, deren Radical grosse Verwandtschaft zum Chlor hätte, so müsste der Sauerstoff der Base anstatt des Chlors eintreten und Ameisensäure bilden. Diess eben theoretisch Erwiesene bestätigt sich, wenn man Chloroform mit Kali kocht, es entsteht Chlorkalium und ameisensaures Kali.

Jetzt wird uns die Zerlegung des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure bei der Behandlung mit Basen und Wasser klar, wenn wir den Chloral annehmen, als bestehend aus:

$$\begin{array}{rl} \text{Chloroform} = & C_2\ H_2\ Cl_6 \\ \text{und Ameisensäure} = & C_2\ H_2\ \quad O_3 \\ \hline \text{Chloral} & C_4\ H_2\ Cl_6\ O_2 + \dot{H}. \end{array}$$

Zugleich mit der Zersetzung des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure wird auch Chloroform wieder auf die schon angeführte Weise zerlegt.

Chloralhydrat krystallisirt in Rhomben aus der wässrigen Auflösung. Die Analysen des getrockneten Chloralhydrats führten zu der Formel:

C_4 H_2 Cl_6 O_2 + 2 $\dot{H}$ und wiesen in 100 Theilen nach:

14,7 C
1,7 H
64,1 Cl
19,5 O
100,0.

Die Dichtigkeit des Dampfes durch Experiment = 2,76, durch Berechnung = 2,840.

Ueberlässt man bei gewöhnlicher Temperatur das Chloral der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in dem Verhältniss von 1 : 5, so bildet sich eine weisse feste Substanz, die Liebig unauflösliches Chloral nennt. Die an der Luft getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$17,75 = C_3$
$1,10 = H_2$
$67,74 = Cl_4$
$18,41 = O_2$
100,00,

löst sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether, bei 150 — 200° destillirt es, ohne zu schmelzen, das Destillat ist dünnflüssig, und krystallisirt wie Chloralhydrat, im Rückstande blieb eine Spur von Kohle.

Jod und Brom bilden zwei, dem Chloroform ähnliche Verbindungen.

Bromoform wird aus Bromkalklösung und Alkohol bereitet, ganz auf die Weise des Chloroforms. Das Destillat wird mit Schwefelsäure geschüttelt, um es vom Alkohol zu befreien; das Bromoform sinkt zu Boden, wird gesondert und mit Chlorcalcium zur Entfernung des Wassers und Alkohols in Berührung gebracht. Auch hier liegt es am Boden des Gefässes und muss von dem aufschwimmenden Chlorcalcium mittelst des Stechhebers getrennt werden. Gegen Basen und Wasser verhält sich das Bromoform wie Chloroform und giebt bei der Analyse:

$4,93 = C$
$0,40 = H$
$94,67 = Br_3$
100,00.

Die Analogie erlaubt uns die Formel: $C_2\ H_2\ Br_6$ zu setzen, weil hier, wie beim Chloroform, Ameisensäure gebildet wird, und Sauerstoff für Chlor eintritt.

Auch das Jod bildet einen analogen Körper, wenn man nach Serulla's Angabe eine Lösung von Jod in Alkohol mit

Kali oder Natron behandelt. Das sorgfältig bereitete und getrocknete Jodoform wurde von Dumas analysirt und lieferte:

$$\begin{array}{r} 3{,}12 = C \\ 0{,}26 = H \\ 96{,}62 = J_3 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Die Formel für diesen Körper ist $= C_2\ H_2\ J_6$. Das Jodoform ist ein fester Körper, mit Kalilösung erhitzt schmilzt es, es bildet sich Jodkalium und lässt man es mit salpetersaurem Silberoxyde kochen, so entsteht Jodsilber, durch Einwirkung des Jodkaliums und metallisches Silber durch Einwirkung der Ameisensäure, die bekanntlich die Oxyde der edlen Metalle reducirt und auch hier wie beim Chloroform gebildet wird.

Die Bildung des Chlorals erklärt Dumas, wie folgt:

Chlor entzieht dem Alkohol seinen Wasserstoff bis auf 2 Atome vollständig, bildet Chlorwasserstoffsäure; Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff des zersetzten Alkohols verbinden sich mit 6 Atomen Chlor und bilden Chloral:

$$4\ \text{Vol. Alkohol} = \left\{ \begin{array}{l} 4\ \text{Vol. Aetherin} = C_4\ H_8 \\ 4\ \text{Vol. Wasserdampf} = H_4\ O_2 \end{array} \right\} + Cl_{16}.$$

Hieraus entsteht $Cl_{10} + H_{10} = 20$ Vol. Chlorwasserstoff

$$\begin{array}{l} Cl_6 + H_2\ O_2\ C_4 = 4\ \text{Vol. Chloral.} \\ \hline (Cl_{16}).\ (H_{12}\ O_2\ C_4). \end{array}$$

Da indessen hier bei dieser Verbindung anstatt der 10 Atome Wasserstoff, nur 6 Atome Chlor mit den übrigen Elementen des Alkohols zusammengetreten sind, Dumas aber aus der Behandlung des Terpenthinöls mit Chlor wusste, dass für jedes Atom Wasserstoff auch ein Atom Chlor eintritt, so veranlasste ihn diess, den Process genauer zu studiren und die Frucht seiner Untersuchung war das merkwürdige Resultat, dass das Chlor sich zuerst mit dem Wasserstoff des Hydratwassers des Alkohols verbinde, und dass der Sauerstoff des zersetzten Wassers sich mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs vereinige; $C_4\ H_8 + H_4\ O_2 + 4\ Cl = (H_4\ Cl_4)\ (C_4\ H_8\ O_2$. So lange als nun noch nicht der Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs durch Chor absorbirt ist, muss die Verbindung $C_4\ H_8\ O_2$ entstehen, diese entspricht aber genau der Formel des Essigäthers =

$$\begin{array}{lllll} \text{Aetherinhydrat} & = C_4 & H_8 & + H_2 & O \\ \text{Essigsäure} & = C_4 & H_8 & & O_2 \\ \hline & C_8 & H_{16} & & O_4. \end{array}$$

Diess bewog Dumas zu untersuchen, ob Essigäther wirklich gebildet würde und wirklich, nachdem er 3 Liter Chlorgas mit 6 Gram. Alkohol verbunden hatte, wobei Wärme frei wurde, und die Flüssigkeit mit Kreide in einer Retorte erwärmt hatte, erhielt er reinen Essigäther.

Es bildet sich also Anfangs so lange Essigäther, als nur noch die Einwirkung des Chlors auf das Hydrogen des Hydratwassers Statt findet, dann bleiben nun nur 6 Atome Wasserstoff und für diese treten 6 Atome Chlor ein. Nach dieser Ansicht liess die Zusammensetzung des Aethers, betrachtet als erstes Aetherinhydrat $= C_4\ H_8 + \dot{H}$ und des Alkohols, als zweites $= C_4\ H_8 + 2\dot{H}$ keinen Zweifel mehr übrig.

Die Resultate der Zersetzung des Alkohols, des Chloroforms und ferner die Thatsache, dass Cyanwasserstoff durch Verlust von 1 Atom Wasserstoff und Aufnahme von einem Atom Chlor in Chlorcyan verändert werden; ferner dass Bittermandelöl an der Luft Sauerstoff aufnimmt und Benzoesäure bildet, mit Chlor behandelt aber 2 Vol. Wasserstoff verliert und dafür Chlor aufnimmt, führt Dumas zur Annahme folgenden Gesetzes:

Jede wasserstoffhaltige organische Substanz, bei Behandlung mit solchen Körpern, die grosse Verwandtschaft zum Wasserstoff haben, nimmt für jedes Atom Wasserstoff, welche sie verliert, ein Aequivalent des deshydrogenisirenden Körpers auf, wenn nämlich das so gebildete Product sich mit dem reagirenden Körper vereinigen kann und die Verbindung zu Stande kommt.

Würde sich diess Gesetz bestätigen, so wäre allerdings für die organische Chemie ein ganz wichtiger Anhaltspunct gewonnen, nicht allein für die klare Einsicht in gewisse verwikkelte Processe, sondern auch für neue Entdeckungen, Aufsuchung noch fehlender Zwischenglieder in einigen Reihen organischer Körper.

Dumas schliesst ferner aus den Resultaten seiner Untersuchungen:

1) der Kohlenwasserstoff spielt die Rolle einer Basis;
2) Alkohol und Aether sind Hydrate dieser Basis;
3) Kohlenwasserstoff bildet mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie zusammengesetzte Aetherarten;
4) mit den Sauerstoffsäuren zusammengesetzte Aetherarten, die 1 Atom Wasser enthalten.

Marchand bestätigt durch seine Untersuchungen den letzten Satz, und ist dieser richtig, so folgt daraus auch die Ansicht vom Aetherin und seinen Hydraten als richtig.

Untersuchungen von Arthur Connell*) über Einwirkung von Elektricität auf Alkohol und Aether, dem etwas Kali zugesetzt war, um das Leitungsvermögen zu verstärken, zeigten ihm aus Alkohol eine Wasserstoffentwickelung, aus Aether aber nicht. Hieraus schliesst er, dass Alkohol zwar ein Hydrat des Aethers, Aether aber nicht ein Oxyd des Aethyls sei, weil sonst die Zerlegung in Aethyl und Sauerstoff hätte Statt finden müssen.

Nachdem wir nun so uns über die Untersuchungen, welche mit dem ölbildenden Gase hinsichtlich seiner Verbindungen mit Wasser, mit Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren und mit den Salzbildern Statt finden, ins Klare gesetzt haben, so finden wir**), dass so wohl die eine Ansicht, die ein hypothetisches Radical $C_4 H_{10}$ = Aethyl, als auch die andere, die ein hypothetisches Radical $C_4 H_8$ = Aetherin annimmt, Manches für und wider sich hat, und da die meisten chemischen Processe uns die Bildung neuer Producte sowohl nach der einen, als der andern Ansicht zu erklären sind, so werden die Acten über diese Divergenz nicht früher als geschlossen angesehen werden können, als bis das eine oder andere hypothetische Radical isolirt dargestellt worden und seine Verbindung mit Sauerstoff oder mit Wasser wirklich Aether bildet, oder andere so unumstössliche Beweise für die Existenz desselben gegeben worden sind, dass ein Zweifel unmöglich ist. Directe Beweise für die Existenz des einen oder andern Radicals giebt es bis jetzt also nicht, sondern nur indirecte, durch Analogie und Schluss. Gehen wir nun zu den Producten der Verbindung des Alkohols und Aethers mit Sauerstoff über, und sehen wir, ob uns hier vielleicht Resultate für die Begründung der einen oder andern Ansicht entgegen treten.

*) Poggendorff's Annalen XXXVI.
**) Poggendorff's Annalen XXXVI.

Gmelin und Döbereiner haben sich mit der Oxydation des Alkohols oder seines Radicals beschäftigt, und zwar indem sie entweder Alkohol mit einem sauerstoffreichen Körper, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure in Berührung brachten, oder indem sie dem Alkohol viel Berührungspuncte mit dem Sauerstoff der Atmosphäre gaben. Die Producte ihrer Bemühungen waren: Ameisensäure, Essigsäure und der Döbereiner'sche Sauerstoffäther. Liebig, der die Resultate von Döbereiner prüfte, fand, dass der Sauerstoffäther, der durch Destillation von Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol bereitet wird, nur aus schwefelsäurehaltigem Weinöl bestehe, anders zusammengesetzt sei, als Döbereiner angiebt, und keineswegs durch Destillation leichten Sauerstoffäther gäbe.

Döbereiner suchte auch auf andere Weise Sauerstoffäther zu bereiten, und erhielt einen Körper, dessen Eigenschaften er als farblos, vom Geruch des Salpeteräthers angiebt, und der ein spec. Gew. = 0,842 bei 21° Cels. hat, bei 75° C. siedet, sich mit Alkohol und Aether mischt, entzündet brennt, und durch Einwirkung von Sauerstoff mittelst Platinmohr in Essigsäure, durch Kali oder Schwefelsäure in ein gelbes Harz verwandelt wird. Döbereiner bereitet den oben angeführten Sauerstoffäther durch Platinmohr und Alkoholdämpfe, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt, dann sättigt er die Säure mit kohlensaurem Kalk, destillirt die Flüssigkeit ab, und scheidet mittelst Chlorcalcium den Aether ab, den er dann durch Rectification über Chlorcalcium reinigt. Liebig, der von Döbereiner diesen Körper erhielt, befreite ihn durch erneuerte Rectification vom Wasser und fand dann das spec. Gew. = 0,823 aus dem Siedepunct 95°,2 C., bei 27″ 9‴ Barometerhöhe. Die analysirte Flüssigkeit gab:

59,17	Kohlenstoff	$= C_8$
11,28	Wasserstoff	$= H_{18}$
29,64	Sauerstoff	$= O_3$
100,09.		

Vergleicht man die Zusammensetzung des Alkohols und berücksichtigt man die Art der Bildung des neuen Körpers, so finden wir, dass nur die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Wasserstoff des Alkohols den neuen Körper erzeugte und dass, da durch fortgesetzte Oxydation derselbe ganz in Essigsäure verwandelt wird, er anzusehen ist, entweder als eine unvoll-

kommne Oxydationsstufe des Alkohols, oder als ein Gemenge von Essigsäure und Aether.

Werden 2 Atome Alkohol von 4 Atomen Wasserstoff durch Oxydation befreit, so entsteht das Acetal, wie **Liebig** das genannte Product nennt, wenn noch 1 At. Wasser fortgeht.

$$
\begin{array}{l}
2 \text{ At. Alkohol} = C_8 + H_{24} + O_4, \text{ hiervon ab} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H_4 + (H_2\ O) \\
\hline
\qquad\qquad\quad C_8 + H_{18} + O_3 = \text{Acetal.}
\end{array}
$$

Wollten wir die Aetherintheorie hierauf anwenden, so hätten wir ein Aetherinoxydhydrat $= C_4\ H_8\ O + \frac{1}{2}\ \dot{H}$.

Liebig erhielt übrigens nie durch Destillation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure das Acetal, sondern eine Flüssigkeit, die dadurch vom Acetal verschieden ist, dass sie das salpetersaure Silberoxyd reducirt, und mit Kali erhitzt sogleich das braune Harz liefert.

Spätere Untersuchungen von **Liebig** über diesen Gegenstand führten zu der Entdeckung des Aldehyds. Er fand, dass der von **Döbereiner** ihm mitgetheilte Sauerstoffäther aus zwei Flüssigkeiten bestehe, von denen die eine mit Kali augenblicklich das braune Harz lieferte, während die andere nur erst bei Gegenwart von Sauerstoff braun wurde. Diese letztere Flüssigkeit nennt **Liebig** Acetal. **Döbereiner** theilte zugleich an **Liebig** mit, dass der Sauerstoffäther sich mit Ammoniak zu einer weissen Salzmasse verbinde. **Liebig** fand, dass nur die eine Flüssigkeit die Eigenschaft habe, mit Ammoniak den krystallisirten Körper zu bilden, und dass diese eine grosse Flüchtigkeit besitze. Er nennt sie Aldehyd.

Die Bereitung des Aldehyds ist folgender Art: Man leite Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite Röhre, die mit groben glühenden Glasstücken gefüllt ist, man erhält so ein brennbares Gas, ein wenig Kohle und Aldehyd. Das Zersetzungsproduct wird durch gut erkalteten Aether geleitet, worin sich der Aldehyd auflöst. Jetzt setzt man noch während der Zersetzung von Zeit zu Zeit dem Aether Ammoniakgas zu, nachdem man es vorher durch Kalk und Aetzkali von allem Wasser befreit hat. Alsbald bilden sich eine Menge von schönen glänzenden Krystallen, Aldehydammoniak.

Gehen wir auf die Zersetzung des Aethers näher ein, so finden wir, dass durch die Berührung mit glühenden Körpern,

die keine Verwandtschaft zu seinen Elementen haben, dieselbe zerlegt wird in Aldehyd und ein brennbares Gas, welches, von anhängenden Aetherdampf befreit, sich als bestehend aus:

82,3 Kohlenstoff

17,6 Wasserstoff ergab, mithin den Kohlenstoff zum Wasserstoff im Verhältniss von 2:5 oder 4:10 enthielt, also wie im Aether oder Aethyle. Mit Chlor im Sonnenlichte explodirte das Gas, durch Antimonsuperchlorid wurde indessen $^3/_4$ seines Volumens absorbirt, und ergab sich nach der Destillation des Antimonsuperchlorids als Chlorkohlenwasserstoff, nachdem man das Destillat mit Wasser gemischt hatte. Dieser Chlorkohlenwasserstoff enthält ölbildendes Gas. Das nicht absorbirte Gas verhielt sich wie Grubengas $C\,H_4$. Drei Atome Aether $= C_{12}\,H_{30}\,O_3$ zerfallen demnach in

1 At.	Aldehyd	$= C_4\,H_8\,O_2$
6 -	ölbildendes Gas	$= C_6\,H_{12}$
2 -	Grubengas	$= C_2\,H_8$
1 -	Wasser	$= H_2\,O$
		$C_{12}\,H_{30}\,O_3$.

Wird die Temperatur der Glasstücken bedeutend erhöht, so wird ölbildendes Gas zerlegt in Grubengas und Kohle.

Aldehyd wird ferner erzeugt, wenn man ein Gemisch von 4 Theilen Weingeist von 80 p. C., 6 Theile Manganhyperoxyd, 6 Theile Schwefelsäure und 4 Theile Wasser der Destillation unterwirft. Unter schwachem Schäumen geht Kohlensäure und Aldehyd zuerst in reichlicher Menge über, später folgt ein Gemisch, das nach Essigäther riecht, und nach Liebig's Untersuchung aus Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure und Ameisenäther besteht. Acetal konnte bei diesem ganzen Zersetzungsvorgange in den Producten desselben nicht nachgewiesen werden.

Nachdem 6 Theile übergegangen sind, unterbricht man die Destillation, weil Aldehyd jetzt nicht mehr erzeugt wird, zieht von dem Destillate die Hälfte mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium ab, und wiederholt die Rectification über 3 Theile Chlorcalcium, zieht jedoch nur $1^1/_2$ Theil ab. Jetzt sättigt man die Flüssigkeit mit trocknem Ammoniakgas, nachdem man sie vorher mit dem doppelten Volumen Aether gemischt hat, weil sonst die ganze Masse erstarrt und die Sättigung mit Ammoniak hindert. Bei dieser Verbindung muss wegen der Wärme-

entwickelung das Gefäss gut erkaltet werden, und zwischen dem Gefässe, aus dem das Ammoniak entwickelt wird, und dem, worin der Aldehyd ist, eine Sicherheitsflasche befindlich sein.

Die Krystalle sind, wie beim ersten Processe, Aldehydammoniak und werden durch Waschen mit Aether gereinigt, zwischen Papier getrocknet.

Auf eine dritte Weise erhält man Aldehyd, wenn man verdünnten Alkohol unter beständiger Abkühlung mit Chlor sättigt, dann destillirt man $1/_{20}$ ab, und kann den Rückstand, der reiner Alkohol ist, aufs neue sättigen. Das Destillat befreit man vom anhängenden Wasser und Alkohol durch mehrmaliges Rectificiren über Chlorcalcium, mischt es dann mit Aether und erhält, nach der Sättigung mit Ammoniak, Aldehydammoniak.

Auf eine vierte Weise erhält man Aldehyd, wenn man 3 Theile Weingeist von 80 p. C., 2 Theile Salpetersäure von 1,25 destillirt, das Destillat aus dem Wasserbade rectificirt. Das Destillat, Salpeteräther enthaltend, wird mit Ammoniak gesättigt und trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere Aldehydammoniak enthält.

Verdünnt man 1 Theil Weingeit von 80 p. C. mit 2 Theilen Wasser und sättigt die Mischung wie oben mit Chlor, so erhält man Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure. Verbindet man Alkohol mittelst Platinmohr mit Sauerstoff, so erhält man eine Verbindung von Essigsäure, Aldehyd und Acetal, die durch kohlensauren Kalk von der Essigsäure befreit, nach der Rectification bei Sättigung des Fluidums mit Chlorcalcium als aldehydhaltiges Acetal oben aufschwimmt, und mit Ammoniak den Aldehydammoniak giebt.

Sehen wir auf die Momente, die bei der Bildung des Aldehyds in Betracht kommen, so finden wir, das stets Wasserstoff der Zusammensetzung des Alkohols entzogen wird, sei es nun durch Chlor oder durch Sauerstoff, den man entweder aus Hyperoxyden neben dem Alkohol entwickelt, oder aus zersetzter Salpetersäure frei macht, oder aus der Luft dem Alkohol zuführt.

Zersetzung durch Chlor $C_4\ H_{12}\ O_2 + Cl_4 = 4(Cl\ H)$ $(C_4\ H_8\ O_2 =$ Aldehyd.

Zersetzung durch Sauerstoff $C_4\ H_{12}\ O_2 + O_2 = (C_4 H_8\ O_2).\ (H_4\ O_2)$.

Alkohol und Salpetersäure $2(C_4\ H_{12}\ O_2) + (N_2\ O_5)$ bilden 1 At. Salpeteräther $= (C_4\ H_8 + H_2\ O) + (N_2\ O_3)$.

1 Atom Wasser von dem durch die Säure zersetzten Alkohol $= H_2\ O$.

1 At. Aldehyd $= C_4\ H_8\ O_2$.

2 At. Wasser durch Sauerstoff der zersetzten Säure und Wasserstoff des zersetzten Alkohols $= H_4\ O_2$ mithin $C_8\ H_{24}\ O_4 + N_2\ O_5$, entspricht also 2 Atomen Alkohol und 1 At. Salpetersäure.

Dumas erhielt, wie wir früher gesehen haben, wenn er Alkohol mit Chlorgas nur im geringen Maasse verband, durch Entfernung des Wasserstoffs des Alkohols, Essigäther, dieser besteht aber aus denselben elementaren Bestandtheilen, wie der Aldehyd, und zwar auch in demselben Verhältnisse:

Aldehyd $= C_4\ H_8\ O_2$

Essigäther $= C_8\ H_{16}\ O_4$, doch unterscheiden sich beide wesentlich dadurch, dass das spec. Gew. des Aldehyddampfes um die Hälfte geringer ist, als dass des Aethers, was auch ganz natürlich ist, da in gleichem Volumen um die Hälfte Atome weniger sind, und was wohl seinen Grund in der Verdünnung der Alkoholatome bei der Bereitung hat.

Wollen wir uns nun den Aldehyd aus seiner Ammoniakverbindung abscheiden, so lösen wir 2 Theile Aldehydammoniak in der gleichen Menge Wasser, und setzen eine Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser hinzu. Bei gelinder Wärme im Wasserbade entweicht der Aldehyd heftig, weshalb eine vorsichtige Abkühlung und weite Vorlage erforderlich sind.

Das Product der Destillation, die unterbrochen wird, sobald das Wasser im Wasserbade siedet, ist wasserhaltiges Aldehyd, welches man mit dem gleichen Volumen grober Stücke von Chlorcalcium aus dem Wasserbade rectificirt, dabei aber vorsichtig abkühlt, weil schon die, durch Verbindung des Wassers mit dem Chlorcalcium frei werdende Wärme hinreicht, um den Aldehyd ins Sieden zu bringen. Erhitzt man nun das Destillat zum zweiten Male über gepülvertem Chlorcalcium im Wasserbade, so erhält man völlig reinen Aldehyd.

Der neue Körper ist farblos, leichtflüssig, spec. Gew. = 0,790, siedet bei 21,8° Cels., riecht eigenthümlich, ätherartig erstickend. Mit Wasser mischt sich der Aldehyd unter Erwärmung in jedem Verhältnisse, desgleichen mit Alkohol und Aether, von dem er durch Wasser nicht getrennt werden kann; auf Pflanzenfarben reagirt er nicht, brennt mit blass-leuchtender Flamme, an der Luft verwandelt er sich in Essigsäure, besonders mit Platinmohr; Schwefel, Phosphor und Jod löst er auf, Chlor und Brom zersetzen ihn durch Entziehung von Wasserstoff, und bilden wahrscheinlich durch Abgabe von Chlor oder Brom an das Zersetzungsproduct, Bromal und Chloral.

Aldehyd = $(C_4\ H_8\ O_2) + Cl_{12}$ bilden
Chloral = $C_4\ H_2\ O_2\ Cl_6$
Chlorwasserstoff = $H_6\ \ Cl_6$

$C_4\ H_8\ O_2\ Cl_{12}$.

Desgleichen wird der Aldehyd bei der Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure in Essigsäure verwandelt, indem salpetrige Säure gebildet wird, der Sauerstoff sich theils mit dem Wasserstoff verbindet, theils mit dem zersetzten Aldehyd Essigsäure bildet.

Aldehyd $C_4\ H_8\ O_2$
Salpetersäure $O_5 + N_2$ } daraus wird gebildet

Salpetr. Säure $O_3 + N_2$
Wasser $H_2\ O$
Essigsäure $C_4\ H_6\ O_3$

$= C_4\ H_8\ O_7\ N_2$.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt den Aldehyd, indem es viel Kohle ausscheidet; caustisches Kali bildet beim Erwärmen ein rothbraunes Harz, welches Liebig Aldehydharz nennt, und für dieselbe Substanz hält, welche die Tinctura Kalina färbt.

Wird Aldehyd mit Wasser und Silberoxyd gelinde erwärmt, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs desselben, unter Reduction des Oxyds, mit dem Aldehyd und bildet damit eine Säure, die einen andern Theil des Silberoxyds aufgelöst hält. Will man diese Salzauflösung abdampfen, so wird das aufgelöste Silberoxyd ebenfalls reducirt. Fällt man das Silberoxyd aus dem aufgelösten Salze mittelst Barytwasser, und kocht man das Ganze, so wird das Oxyd reducirt, der Sauerstoff verbin-

det sich mit der dem Baryt verbundenen Säure zu Essig
Ein Gleiches findet beim Aldehydammoniak mit salpeters
Silberoxyde Statt, wo alles Silber reducirt wird, weshal
es als das feinste Reagens für Aldehyd betrachten kann.
Aldehyd in Gefässen eine Zeit lang sich selbst überlasse
bilden sich allmählig lange 4seitige prismatische Krystalle,
sind weniger flüchtig wie der Aldehyd, schmelzen bei
noch nicht, sublimiren sich bei noch höherer Tempera
Nadeln, sind hart, geruchlos, brennen, sind leicht in A
und Aether und wenig im Wasser löslich. Da sich diese
stalle mit und ohne Zutritt der Luft, unter noch nicht e
ten Umständen bilden, und zuweilen beim Abschluss de
nicht erzeugen, so glaubt Liebig, dass der Aldehyd
verschiedenen Substanzen bestehe, von denen die eine
flüchtig sei wie die andere.

Die Analyse des Aldehyds gab:

Kohlenstoff . . .	55,024	= 4 At.
Wasserstoff . . .	8,983	= 8 -
Sauerstoff	35,993	= 2 -
	100,000.	

Das spec. Gew. des Aldehyddampfes ist = 1,532,
folgt, dass 1 Vol. Aldehyddampf bei 0° und 28'' Baro
höhe enthält:

1	Vol.	Kohlenstoff . . .	0,84279
2	-	Wasserstoff . . .	0,13760
½	-	Sauerstoff . . .	0,55130
1	-	Aldehyddampf	1,53169.

Die Eigenschaft des Aldehyds und Acetals, besond
Einwirkung der Luft durch Kali in ein rothbraunes Har
wandelt zu werden, unterscheidet die beiden Körper stre
Essigäther und andern ätherischen Flüssigkeiten. Sc
Salzäther und Salpeteräther, die ebenfalls Aldehyd en
werden ebenfalls durch Kali braun. Die Analyse des
gab:

Kohlenstoff .	65,6782
Wasserstoff .	7,0835
Sauerstoff .	27,2382.

So hätten wir denn im Silberoxyde und Kali zwei
Reagentien für das Ammoniak.

Aldehydammoniak.

Die Sättigung des Aldehyds mit Ammoniak liefert

hydammoniak; es krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, deren ldkantenwinkel 85° betragen, und die an den Endkanten oft rch Flächen des erstern spitzern Rhomboëders gerade abgempft vorkommen. Die Krystalle sind klar, hart, riechen amniakalisch-terpenthinähnlich, sind flüchtig, entzündlich, schmeln bei 70 — 80° und sublimiren bei 100° unveränderlich, der mpf reagirt alkalisch; Säuren zerlegen sie. Löslich ist das lehydammoniak in Wasser, weniger in Alkohol, in Aether st gar nicht; an der Luft wird es gelb und zersetzt sich allählig. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie Alhyd, Silberoxyd und Wasser zerlegen es in Ammoniak; Alhyd und Silberoxyd wird zum Theil reducirt, es bildet sich a auflösliches Silbersalz, wie bei Behandlung des Aldehyds it Silberoxyd. Aldehydammoniak besteht nach der Analyse aus:

39,8465	= 4	At.	Kohlenstoff
11,4444	= 14	-	Wasserstoff
23,0141	= 2	-	Stickstoff
25,6950	= 2	-	Sauerstoff
100,0000,			

steht demnach aus:

$$
\begin{array}{lll}
1 \text{ At. Aldehyd} & = & C_4\ H_8\ O_2 \\
2 \text{ - Ammoniak} & = & \quad H_6 \quad\ Az_2 \\
\hline
 & & C_4\ H_{14}\ O_2\ Az_2.
\end{array}
$$

Aldehydsäure.

Die von Davy mittelst Oxydation des Aethers durch Pla- n erhaltene, und von ihm Lampensäure genannte Säure, wurde on Liebig ebenfalls geprüft, indem er annahm, dass wohl ne neue Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff auch er erzeugt werden könne. Aus den Untersuchungen, die aniell und Philipps mit der Säure anstellten, und aus der eschreibung schliesst Liebig, dass die Lampensäure eine Al- ehydsäure sei. Erhitzt man die durch Oxydation des Aethers haltene Flüssigkeit in einer Retorte, so geht eine Flüssigkeit ber. Diese Flüssigkeit riecht stechend, ist nicht sauer, lässt ch unverändert destilliren, und ist wahrscheinlich Aldehyd. ie Lampensäure reducirt die Silber-, Gold- und Platinauflöungen, desgleichen salpetersaures Quecksilberoxyd; rothes Quecklberoxyd wird davon aufgelöst, und bildet essigsaures Quecklberoxydul, indem Sauerstoff des Oxyds mit der Aldehydsäure

die Essigsäure bildet. Schwefelsäure zersetzt sie unter Ausscheidung von Kohle, mit Baryt bildet sie schwer krystallisirende Salze. Hieraus schliesst Liebig, dass, da

1) die Lampensäure Quecksilber und Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt;

2) da sie dadurch in Essigsäure verwandelt wird;

3) da ihr Atomengewicht dem der Essigsäure sehr nahe stehe, die Lampensäure mit der identisch sei, die bei der Einwirkung von Aldehyd auf Silberoxyd gebildet werde.

Die Zusammensetzung der Aldehydsäure fand Liebig

$$C_4\ H_8\ O_3,$$

denn das durch Vermischen des Aldehydammoniaks mit einer concentrirten Lösung des salpetersauren Silberoxyds niederfallende Salz, welches neutrales salpetersaures Ammoniak, Aldehyd und 2 Atome Silberoxyd enthält, wird beim Erwärmen in Silber und auflösliches Silbersalz zersetzt, welches von durch Aldehyd und 1 At. Sauerstoff des reducirten Metalls gebildet wird. Demnach besteht das neue Metallsalz aus:

1 At. Silberoxyd $= Ag + O$

1 - Aldehydsäure $= C_4\ H_8\ O_3$.

Die Aldehydsäure unterscheidet sich von der Essigsäure durch 2 Atome Wasserstoff, Sauerstoff jedoch entzieht ihr den Wasserstoff und bildet Essigsäure und zwar 1 Atom. Hieraus folgert Liebig, dass man die Aldehydsäure für unvollkommne Essigsäure ansehen könnte, und wahrlich wäre diese eine interessante Analogie mit den Cyansäuren, wo ebenfalls ein zusammengesetztes Radical mit Sauerstoff verschiedene Säuren bildet.

Nach diesen Resultaten stellt Liebig folgende Reihe von Verbindungen auf:

1) Aldehyden, unbekannte Kohlenwasserstoffverbindung $= C_4\ H_6$

2) Aldehyd oder erstes Aldehydenoxydhydrat $= C_4\ H_6\ O + H_2\ O$

3) Aldehydsäure $= C_4\ H_6\ O_2 + H_2\ O$

4) Essigsäurehydrat $= C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$

5) Chlorkohlenstoff (Regnault) $= C_4\ H_6\ Cl_2 + Cl_2\ H_2$.

Demnach hätten wir hier ein Radical, 3 Oxydationsstufen mit Hydratwasser und eine Chlorverbindung.

Wollten wir diese Verbindungen nach der Aetherintheorie betrachten, so könnte man sie als verschiedene Oxydationsstufen des Aetherins und als Aetherinchlorid ansehen.

Wenden wir uns jetzt zur Essigbildung, so finden wir, dass Alkohol nur durch Aufnahme von Sauerstoff und Verlust von Wasserstoff, sei es nun durch den Gährungsprocess, oder durch Platinmohr, oder durch Essigfässer in Essigsäure umgewandelt werde.

Alkohol $= C_4\ H_{12}\ O_2$
Essigsäure $= C_4\ H_6\ O_3$.

Wir finden, dass hier zum Alkohol 4 Atome Sauerstoff getreten sein mussten, von denen 3 mit 6 Atomen Wasserstoff Wasser bildeten und 1 Atom mit den übrigen Elementen Essigsäure.

Dumas erklärt diess folgendermaassen:

Sauerstoff, bei seiner Einwirkung auf den Alkohol, wirkt nicht auf das Wasser desselben, sondern auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs. Nach dem von ihm aufgestellten und von uns bereits angeführten Gesetze, muss für jedes Atom Wasserstoff $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff in die Stelle treten.

Wirkt also Sauerstoff auf die Entziehung von 4 Vol. Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, so müssen für diese Volumina 2 Volumina Sauerstoff sich mit den rückständigen $C_4\ H_4$ verbinden, und diese bilden dann mit den Elementen des Wassers vom Alkohol, wasserhaltige Essigsäure.

Alkohol ($C_4\ H_8 + H_4\ O_2 + O_4 = H_4 + O_2$ als neugebildetes Wasser.

Essigsäure mit Wasser $C_4 + H_8 + O_4 = C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$.

Ganz ähnlich erklärt Dumas die Bildung der Ameisensäure dadurch, dass man allen Wasserstoff dem Kohlenwasserstoff entzieht, und dafür 4 At. Sauerstoff eintreten lässt, und wirklich stimmt diese Ansicht nicht allein mit der Analyse der Ameisensäure, sondern auch mit ihrer künstlichen Bildung aus Alkohol, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure.

Alkohol $= C_4\ H_8 + H_4\ O_2 + O_8 = H_8\ O_4$.

$C_4\ O_4 + H_4\ O_2 =$ 2 At. Ameisensäure ($C_2\ O_3\ H_2$), die man auch als eine Verbindung aus Kohlenoxyd und Wasser betrachten kann, besonders wenn man auf die Zersetzung der-

selben mittelst Metalloxyden der edlen Metalle geht, wo der Sauerstoff derselben sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, als Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, und das Metalloxyd reducirt wird.

Liebig vermuthet, gestützt auf die Beobachtung von Essigfabricanten, nach welcher in manchen Fässern der Alkohol verschwindet, und nur wenig Essig gebildet wird, dass derselbe erst in Aldehyd, und dann in Essigsäure umgewandelt werde.

Nachdem wir nun die Bildung des Alkohols, des Aethers, der Chlor-, Jod- und Bromkohlenwasserstoffverbindungen, des Acetals, des Aldehyds mit seinen Verbindungen und die Essigsäure betrachtet haben, führen uns die Untersuchungen von J. Dumas und Péligot zu einer Reihe interessanter Untersuchungen über den Holzgeist *).

Bei der trocknen Destillation, besonders des Buchenholzes, in welchem sich eine Menge von pflanzensauren Salzen befindet, bildet sich ausser dem Holztheer, dem Kreosot und anderen Producten, auch Wasser und Essigsäure. In dieser Flüssigkeit ist ein Körper aufgelöst, den man wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Alkohol Holzgeist genannt hat. Um ihn zu erhalten, destillirt man von der vom Theere befreiten Flüssigkeit $^1/_{10}$ ab, rectificirt das Destillat, welches den flüchtigen Holzgeist enthält, mehrere Male über ein wenig Aetzkalk. Hierdurch wird der Holzgeist ohne Zersetzung vom Ammoniak und andern flüchtigen Stoffen, wovon der eine die Eigenschaft hat, an der Luft braun zu werden, befreit.

Rein ist der Holzgeist, wenn er sich nicht mehr bräunt, mit Wasser ohne Trübung unter allen Verhältnissen mischt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydule keinen schwarzen Niederschlag giebt (Ammoniak) und ohne Reaction auf Probepapier ist. Wasser, welches er enthalten könnte, wird durch nochmalige Rectification über Aetzkalk entfernt. Es wäre hier noch zu erwähnen, dass der Siedepunct constant bleiben muss.

Dumas destillirte auf die angegebene Weise aus der rohen Flüssigkeit den Holzgeist ab, rectificirte über Kalk und sättigte das in der Flüssigkeit enthaltene freie Ammoniak mit Schwefelsäure, rectificirte wieder im Wasserbade und trennte

*) Poggendorff's Annalen XXXVI.

das erste Destillat, welches bei 70° C. siedete, vom zweiten, welches bei 80° C. siedete. Beide trübten das Wasser. Aetzkalk befreite den Holzgeist von der letzten Verunreinigung.

Dumas und Péligot nennen Methylen ein hypothetisches Radical, das mit Wasser den Holzgeist oder das Methylenbihydrat bildet. Sie fühlen sich aus der Analogie der Methylenverbindungen mit denen des Alkohols und aus dem atomistischen Verhältnisse gezwungen, ein solches Radical $= C_2\ H_4$ zu supponiren. Wir werden später auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Der Holzgeist ist dünnflüssig, farblos, riecht alkoholisch-aromatisch, ähnlich dem Essigäther, brennt wie Alkohol, hat bei 20° C. ein spec. Gew. = 0,798, siedet bei 66,5° C. Die Dichtigkeit des Dampfes ist = 1,12; die chemische Analyse lieferte bei ganz frisch bereitetem Holzgeiste:

Kohlenstoff =	37,97 =	C_2
	12,40 =	H_8
	49,63 =	O_2
	100,00.	

Mit dieser Formel stimmt genau die Dichtigkeit des Dampfes, weil

2 Vol.	Kohlendampf	1,6864
8 -	Wasserstoff	0,5504
2 -	Sauerstoff	2,2052
		4,4420 = 4 × 1,1105.

Jedes Volumen Holzgeistdampf enthält demnach 2 Vol. H, ½ Vol. O und ½ Vol. C. Als Hydrat des Methylens enthält der Holzgeist 1 Vol. Methylen und 1 Vol. Wasserdampf zu 1 Vol. verdichtet; oder besteht aus

1 Atom	Methylen	= 44,17
2 -	Wasser	= 55,83
		100,00.

Kommt Holzgeist in Dampfgestalt mit Platinmohr und Sauerstoff in Berührung, so bildet er Ameisensäure, wogegen der Alkohol, wegen seines grössern Wasserstoffsgehalts nur Essigsäure liefert. Diess scheint aufs deutlichste für Dumas's früher ausgesprochene Ansicht, dass nur der Wasserstoff des Kohlenstoffs oxydirt werde, zu sprechen. Es verliert der Holzgeist allen Wasserstoff, und nimmt nach dem Gesetze von Dumas

dafür ein Aequivalent = O_2 für H_4 auf, und so entsteht aus dem Methylenbihydrat eine wasserhaltige Ameisensäure.

Methylenbihydrat ($C_2 H_4 + H_4 O_2$) + 4 O = H_4 + O_2 = Wasser
$C_2 O_2 + H_4 O_2 = C_2 O_3 H_2$ Ameisens. + $H_2 O$.

Verbindet man den Holzgeist mit vielem Sauerstoff, indem man ihn auf Platinmohr tröpfelt, so wird letzteres glühend und es entsteht Kohlensäure. Chlor wirkt nicht so energisch auf den Holzgeist wie auf Alkohol, man muss, um ihn damit zu verbinden, denselben mehrere Male in einem Strome von Chlor destilliren.

Noch mehr wie bisher tritt die Analogie des Alkohols mit dem Holzgeiste hervor bei der Destillation des Chlorkalks mit Holzgeist; man destillirt eine Lösung von einem Pfunde Chlorkalk in Wasser mit einer Unze Holzgeist, und erhält ein Destillat, welches aus Wasser und Chloroform besteht. Das schwere Chloroform wird vom Wasser getrennt und durch Schütteln mit Schwefelsäure vom Wasser, durch Rectification über Aetzbaryt von der Schwefelsäure befreit. Die Analyse des Chloroforms gab:

Kohlenstoff	10,1	= C_2
Wasserstoff	0,9	= H_2
Chlor	89,0	= Cl_6
	100,0.	

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verhalten sich gegen den Holzgeist wie gegen Alkohol, Kali und Natron ebenfalls, Harze löst er auf und verhält sich gegen Salze wie Alkohol. Wasserfreier Baryt erhitzt sich mit dem Holzgeiste und bildet ein krystallinisches Salz.

Gehen wir nun zur Uebersicht der verschiedenen Producte des hypothetischen Radicals: Methylen = $C_2 H_4$, so finden wir, dass, durch Entziehung von einem Atom Hydratwasser, aus dem Methylenbihydrate eine Verbindung des Methylens mit 1 Atom Wasser erzeugt wird. Destillirt man 1 Th. Holzgeist und 4 Theile concentrirte Schwefelsäure, so entsteht Kohlensäure, schweflige Säure, ein drittes Gas und die Mischung wird durch ausgeschiedene Kohle geschwärzt. Lässt man das Gasgemenge 24 Stunden mit Aetzkalk in Berührung, so wird Kohlensäure und schweflige Säure entfernt, und das zurückbleibende Gas, das sich in Wasser löst bläulich brennt und ätherartig riecht,

verhält sich nach der Analyse wie ein einfaches Hydrat des Methylens =

2 At. Kohlenstoff	52,68	1 At. Methylen	= 61,28
6 - Wasserstoff	12,90	1 - Wasser	= 38,72
1 - Sauerstoff	34,42		100,00.
	100,00.		

Das Methylenhydrat ist farblos, riecht ätherartig, brennt bläulich weiss wie Alkohol, ist noch bei — 16° C. gasförmig, wird vom Wasser zu 37 Vol. bei + 18° C. absorbirt, vom Alkohol und Holzgeist noch mehr, desgleichen von Schwefelsäure, welche es jedoch nach dem Vermischen mit Wasser wieder abgiebt. Die Dichtigkeit des Gases ist = 1,617 und seine Zusammensetzung demnach aus:

1 Vol. Kohlendampf	= 0,8432
2 - Wasserstoff	= 0,1376
1 - Wasserdampf	= 0,6200
	1,6008.

Hier ist merkwürdig, dass das Methylenhydrat die Zusammensetzung des Alkohols und die Dichtigkeit des Aethers besitzt.

Sauerstoffsäuren wirken, mit Ausnahme der Salpetersäure, auf das Methylenbihydrat, wie auf den Alkohol. Sie bilden saure Verbindungen, den Weinsäuren ähnlich und neutrale, die den zusammengesetzten Aetherarten gleich sind. Erstere Verbindungen finden jedoch nur zwischen Schwefel- und Phosphorsäure mit Methylenbihydrat Statt.

Destillirt man 1 Th. Methylenbihydrat mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure, so erhält man neben methylenhaltiger Flüssigkeit, einen ölartigen Körper übergehend. Diesen Körper schüttelt man, nachdem man ihn vom methylenhaltigen Wasser getrennt hat, mit Wasser, dann entfernt man dasselbe mit Chlorcalcium und rectificirt ihn über Aetzbaryt, lässt dann das Destillat neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe stehen, um Holzgeist und noch anhängende schweflige Säure zu entfernen.

Das Product ist ölartig, riecht nach Lauch, hat ein spec. Gew. = 1,324 bei 22° C. und siedet bei 188° C. unzersetzt, die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 4,565, die Analyse gab:

Kohlenstoff . .	19,3	$= C_2$
Wasserstoff . .	4,7	$= H_6$
Sauerstoff . .	12,6	$= O$
Schwefelsäure . .	63,2	$= S + O_3$,

mithin erstes Methylenhydrat $= C_2 H_4 + H_2 O$ mit Schwefelsäure; würden wir hiernach die Dichtigkeit des Dampfes berechnen, so müsste der sein $= 4{,}369$.

Durch siedendes Wasser wird das schwefelsaure Methylenhydrat zersetzt, es entsteht eine Verbindung von Schwefelsäure und Methylen, und Methylenbihydrat.

2 At. schwefelsaures Methylenhydrat $= C_4 H_{12} O_2 + 2(S + O_3)$, daraus entsteht:

1 At. Holzgeist $= C_2 H_4 + H_4 O_2$
1 - Methylenschwefelsäure $= C_2 H_4 + 2(S + O_3)$.

Hydrate der Alkalien oder des Baryts zerlegen das schwefelsaure Methylenhydrat, indem sich Methylenschwefelsäure und Kali verbinden und Holzgeist abgeschieden wird.

Aus dem schwefelsauren Methylenhydrat kann man alle Verbindungen des Methylens, die ihm atomistisch analog zusammengesetzt sind, durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen; z. B. mit Chlornatrium entsteht schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffmethylen: $Na\,Cl_2 + C_2 H_4 + H_2 O + \dddot{S}$. Daraus entsteht $(Na + O + \dddot{S})$. $C_2 H_4 + Cl_2 H_2$.

Cyanquecksilber und schwefelsaures Methylenhydrat bilden schwefelsaures Quecksilberoxyd und Cyanwasserstoffmethylen.
$(Hg\,Cy_2) + (C_2 H_4 + H_2O + \dddot{S} = (HgO + \dddot{S})$. $(C_2 H_4 + Cy_2 H_2)$.

Fluorkalium, Schwefelalkalien nach Zeise, benzoësaures Kali, ameisensaures Natron liefern Verbindungen, welche den entsprechenden Aetherinverbindungen analog sind.

Destillirt man gleiche Theile Schwefelsäure, Oxalsäure und Holzgeist, so erhält man eine Flüssigkeit, die an der Luft schnell verdampft, und rhomboidalisch blättrige Krystalle hinterlässt. Diese krystallinische Masse wird gegen Ende der Destillation in Menge erhalten. Man trocknet die Krystalle im Oelbade und destillirt sie über Bleioxyd, um sie von der anhängenden Oxalsäure zu befreien. Das Product ist farblos, krystallisirt in Rhomben, riecht wie Oxaläther, schmilzt bei 51° C., siedet unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 101° C., löst sich in kaltem Wasser, zerfällt dabei in Oxalsäure und Holzgeist, desgleichen durch wasserhaltige Alkalien. Die Analyse gab:

Kohlenstoff 41,0 = C_4
Wasserstoff 5,1 = H_6
Sauerstoff 53,9 = O_4
100,0;

kann also betrachtet werden als oxalsaures Methylenhydrat =

$$
\begin{array}{lll}
\text{Oxalsäure} & = & C_2\ O_3 \\
\text{Methylen} & = & C_2\ \ \ H_4 \\
\text{Wasser} & = & \ \ \ \ O\ H_2 \\
\hline
 & = & C_4\ O_4\ H_6.
\end{array}
$$

Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf oxalsaures Methylenhydrat bildet sich wie beim Oxaläther ein dem Oxamide ähnliches Product, es erhitzt sich, und bringt man das Oxalat zum Flusse, so bildet sich eine weisse, krystallinische Masse. Löst man diese Substanz in siedendem Alkohol auf, so erhält man perlmutterartig glänzende Würfel.

Nach der Analyse besteht dieser Körper aus:

Kohlenstoff	35,0 =	6 Atomen
Wasserstoff	5,0 =	10 -
Stickstoff	13,9 =	2 -
Sauerstoff	46,1 =	6 -
	100,0	

und kann betrachtet werden als bestehend aus:

1 Atom Oxamid = $C_2\ O_2\ H_4\ N_2$

1 - oxalsaurem Methylenhydrat = $C_2\ H_4 + C_2\ O_3 + H_2\ O$

$$C_6\ H_{10}\ O_6\ N_2.$$

Die Analogie zwischen dem Oxamethan und diesem Körper bewog Dumas zur Benennung mit dem Namen: Oxamethylan. Gebildet wird es auf die Weise, dass 2 Atome oxalsaures Methylenhydrat = $(C_4\ H_8 + H_4\ O_2) + (C_4\ O_6)$ mit einem At. Ammoniak = $N_2\ H_6$ folgende Zersetzung eingehen:

$C_6\ H_{10}\ O_6\ N_2$ bilden Oxymethylan
$C_2\ H_8\ O_2$ bilden Methylenbihydrat
$C_8\ H_{18}\ O_8\ N_2$.

Verbindungen, die dem oxalsauren Methylenhydrate entsprechen und denen des Aetherinhydrats analog sind, finden wir noch im essigsauren, ameisensauren, benzoesauren, chloroxalsauren, schwefelsauren Methylenhydrate. Das essigsaure Methylenhydrat, durch Destillation von 2 Theilen Holzgeist mit 1 Theil krystallisirbarer Essigsäure und 1 Theil Schwefelsäure

destillirt, liefert ein Product, aus dem sich mit Chorcalcium eine Flüssigkeit abscheidet, welches viel essigsaures Methylenhydrat enthält. Schweflige Säure und Holzgeit entfernt man mittelst Aetzkalk und Chlorcalcium. Das essigsaure Methylenhydrat riecht fast wie Essigäther, hat bei 22° C. ein spec. Gew. = 0,919, siedet bei 58° C., ist farblos, hat eine Dichtigkeit des Dampfs = 2,563, womit die Dichtigkeit, durch Rechnung gefunden 2,5738 übereinstimmt. Die Analyse giebt:

Kohlenstoff 49,2 = C_6
Wasserstoff 8,3 = H_{12}
Sauerstoff 42,5 = O_4
100,0.

Kann betrachtet werden als:

Methylenhydrat	= $C_2\ H_4 + H_2\ O$	
Essigsäure	= $C_4\ H_8\ \ O_3$	
	$C_6\ H_{12}\ \ O_4$.	

Bei dieser Verbindung ist jedes Atom aus Verdichtung von 4 Vol. Dampf, wie beim Essigäther entstanden; die Zusammensetzung ist der des Ameisenäthers gleich, mithin wieder zwei isomere Körper.

Bei langsamer Erwärmung von gleichen Theilen ameisensaurem Natron mit schwefelsaurem Methylenhydrate wird reines ameisensaures Methylenhydrat erzeugt; gegen Ende der Destillation geht auch schwefelsaures Methylenhydrat über, von dem man das ameisensaure, durch erneuerte Destillation mit trocknem ameisensaurem Natron befreite. Das Destillat wird im Wasserbade rectificirt, ist flüchtig, riecht ätherartig, hat eine Dichtigkeit des Dampfs = 2,084, der Rechnung nach = 2,0834 und besteht demnach, da die Analyse:

40,7 Kohlenstoff
6,9 Wasserstoff
52,4 Sauerstoff gegeben hat, aus:
100,0.

1 At. Methylenhydrat und 2 At. Wasser.

Benzoesaures Methylen besteht aus: 1 At. Methylenhydrat und 1 At. Benzoesäure. Chloroxalsaures Methylenhydrat aus gleichen Atomen beider dasselbe constituirenden Stoffen.

Auch mit der Schwefelsäure bildet das Methylenhydrat, wie das Aetherinhydrat eine saure Verbindung, die im Stande

ist, mit Baryt ein Salz zu bilden, welches, analog dem weinschwefelsauren Salze, besteht aus:

Methylenhydrat = $(C_2\ H_4 + H_2\ O)$
Schwefelsäure = $S + O_3$
Schwefelsaurem Baryt = $(Ba + O) + (S + O_3)$
Wasser = $2(H_2 + O)$.

Dumas nennt diese Verbindung Methylenschwefelsäure.

Noch haben wir zu erwähnen, dass die Wasserstoffsäure solche Verbindungen mit dem Methylen bildet, dass bei der Zersetzung des Holzgeistes anstatt des Hydratwassers, Chlor, Jod, Brom, Cyan oder Fluorwasserstoff an die Stelle desselben treten und so eine Verbindung des Methylens mit Wasserstoffsäuren bilden.

Fassen wir nun alle diese Thatsachen zusammen und vergleichen sie mit denen, die wir bei der Zersetzung des Alkohols kennen gelernt haben, so scheint die Ansicht von Dumas über das Vorhandensein eines Radicals Aetherin = $C_4\ H_8$ sich zu bestätigen. Denn es muss uns auffallen, dass das Methylen, in dem nur die Hälfte der Atomenzahl des Aetherins enthalten ist, doch mit derselben Menge Wasser in den Hydratverbindungen sowohl, als auch in der Methylenschwefelsäure verbunden ist, und dass bei den Wasserstoffsäuren, dieselbe Anzahl der Atome mit dem Methylen, wie mit dem Aetherin verbunden ist. Sollte uns diess nicht berechtigen, die Verbindungen nach der Dumas'schen Ansicht zu betrachten? Wir finden ferner, dass wir eine Reihe von Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen, die in einer bestimmten Progression auf einander folgen. Ja selbst hat uns Dumas eine neuere Verbindung kennen gelehrt, welche er Ceten nennt und aus dem Wallrath darstellt, welche ebenfalls dieser Reihe angehört und aus der grössten Anzahl von Atomen des Kohlen- und Wasserstoffs gebildet ist*).

Wir müssen dieses Körpers kurz erwähnen, um unsere Ansicht über diese ganze Reihe von Verbindungen zu vervollständigen. Aethal, aus Wallrath erhalten, ist eine Verbindung von $C_{32}\ H_{68}\ O_2$. Dumas erhitzte das Aethal mit wasserfreier Phosphorsäure und erhielt eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 260° C. siedet und ohne Zersetzung über Kalium

*) Poggendorff's Annalen XXXVI.

destillirt werden kann, mithin allen Sauerstoff verloren haben muss. Die Analyse gab: C_{32} H_{64}. Hieraus folgt, dass das Aethal ein Hydrat dieses Körpers, den Dumas Ceten nennt, sei, und dass demselben durch die Phosphorsäure das Wasser entzogen worden ist.

Phosphorchlorid und Aethal liefern eine ölige Flüssigkeit bei der Destillation, die wir als Chlorwasserstoff-Ceten betrachten müssen und zusammengesetzt ist aus

Ceten $= C_{32}$ H_{64} und
Chlorwasserstoff $= Cl_2$ H_2.

Schwefelsäure bildet mit Aethal, wie mit dem Methylenhydrate und dem Aetherinhydrate, eine Verbindung von Cetenhydrat mit Schwefelsäure, die im Stande ist cetenschwefelsaure Salze zu bilden, von denen das Kalisalz gut krystallisirt; es besteht aus:

1 At. Cetenhydrat $= C_{32}$ $H_{64} + H_2$ O
1 - Schwefelsäure $= S + O_3$
1 - schwefelsaurem Kali $= (K + O) + (S + O_3)$.

Im Laufe dieser Abhandlung haben wir also 3 Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff kennen gelernt, die hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wassergas, gegen Sauerstoffsäuren, Salzbilder und Wasserstoffsäuren eine so grosse Analogie zeigen und von der die eine in Rücksicht ihrer Atomenzahl stets ein Multiplum der andern ist. Merkwürdiger Weise stimmt die Dichtigkeit des Dampfes genau mit der Atomenzahl überein. Alles diess muss uns dahin führen, dieselben in eine verwandtschaftliche Reihe zusammen zu stellen. Aus dem Verhalten des Kohlenstoffs gegen Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und die Salzbilder scheint hervorzugehen, dass eben dieser es ist, der als Basis aller der Kohlenstoffverbindungen angesehen werden könne. Suchen wir uns eine Reihe aller dieser Kohlenstoffverbindungen zu bilden.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

1) Kohlenoxydgas $=$ C O

2) Kohlenoxydhydrat oder Ameisensäure $(C_2$ $O_2) + (H_2$ $O = C_2$ O_3 H_2

3) Kohlensäure $=$ C O_2

4) Kohlensaures Kohlenoxyd oder Oxalsäure $=$ (C O) $+$ (C $O_2) = (C_2$ $O_3)$

5) Krokonsäure = $C_5\ O_4$

Kohlenstoff und Wasserstoff.

1. Reihe. ($C_2\ H_4$).

1) Methylen = $C_2\ H_4$

2) Methylenhydrat = $C_2\ H_4 + H_2\ O$

3) Methylenbihydrat = $C_2\ H_4 + H_4\ O_2$

4) Schwefelsaures Methylenhydrat = $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + S\ O_3$

5) Saures schwefelsaures Methylenhydrat = $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + 2\ (S\ O_3)$

6) Salpetersaures Methylenhydrat = $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + (N_2\ O_3)$

7) Oxalsaures Methylenhydrat $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + (C_2\ O_3)$

8) Essigsaures Methylenhydrat $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + (C_4\ H_6\ O_3)$

9) Ameisensaures do do $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + (C_2\ H_2\ O_3)$

10) Benzoesaures do do $(C_2\ H_4 + H_2\ O) + (C_{14}\ H_{10}\ O_3$

11) Chlorwasserstoffmethylen $(C_2\ H_4 + Cl_2\ H_2)$.

Ganz gleich sind das Jod und Fluorwasserstoffmethylen.

2. Reihe. ($C_4\ H_8$).

1) Oelbildendes Gas, Aetherin = $C_4\ H_8$

2) Aetherinhydrat = $C_4\ H_8 + H_2\ O$ = Aethyloxyd = $C_4\ H_{10} + O$

3) Bihydrat des Aetherin = $C_4\ H_8 + H_4\ O_2$ = Aethyloxydhydrat $C_4\ H_{10}\ O + \dot{H}$

4) Schwefelsaures saures Aetherinhydrat oder Weinschwefelsäure = $(C_4\ H_8 + H_2\ O) + 2\ (S\ O_3)$ = saures, schwefelsaures Aethyloxyd.

Gleiche Verbindungen mit Phosphorsäure und Arseniksäure.

Aetherinhydrat oder Aethyloxyd mit Kohlensäure = Zucker, Oxalsäure, Essig-, Benzoe-, Ameisensäure und salpetriger Säure bilden die Aetherarten gleiches Namens.

Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Cyanwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff verbinden sich mit dem Aetherin in dem Verhältniss, dass 2 Atome der Säure mit Ae-

therin verbunden sind. Z. B. Chlorwasserstoffäther = C_4 H_8 + Cl_2 H_2. Nach der Ansicht vom Aethyl sind es Haloidverbindungen, des Aethyls = C_4 H_{10} + Cl_2. Chlor, Brom und Jodäther können angesehen werden als bestehend aus Aetherin mit 4 Atomen des Hologens.

3. Reihe. C_8 H_{16}.

Faraday's Hydrogencarburet = C_8 H_{16}.

Andere Verbindungen sind noch nicht bekannt.

4. Reihe. C_{32} H_{64}.

1) Ceten = C_{32} H_{64}
2) Cetenbihydrat oder Aethal = C_{32} H_{64} + 2 (H_2 O)
3) Cetenschwefelsäure = C_{32} H_{64} + 2 (S O_3)
4) Chlorwasserstoff-Ceten = C_{32} H_{64} + H_2 Cl_2.

Die Verbindungen des Chlors, Jods und Schwefels mit Kohlenstoff gehören nicht der organischen Chemie an, deshalb lassen wir sie fort.

Stellen wir uns also die einzelnen Kohlenwasserstoffverbindungen in eine Reihe, so haben wir:

1) Methylen = C_2 H_4, die Dichte des Dampfes = 0,47010
2) Aetherin = C_4 H_8 - - = 0,47019 × 2
3) Faraday's Quadricarburet = C_8 H_{16} - - = 0,47019 × 4
4) Ceten = C_{32} H_{64} - - = 0,47019 × 16

Es fehlt hier noch die Zwischenstufe von 16 zu 32, vielleicht lehrt uns die organische Chemie diese bald kennen.

Das Aldehyden oder hypothetische Radical des Aldehyds = C_4 H_6 passt in diese Reihen nicht hinein, denn wollte man auch das Aldehyd als ein Aetherinoxyd betrachten und dieser Reihe einverleiben, so wüsste man wieder die Essigsäure nicht unterzubringen. Man ist daher genöthigt eine eigne Reihe zu bilden, die indessen mit der vorigen nicht im proportionalen Progressionsverhältnisse steht.

Setzen wir Aldehyden = C_4 H_6

Erstes Aldehydenoxydhydrat = C_4 H_6 O + H_2 O = Aldehyd. Hydrat des Aldehydens

oder Acetal = C_4 H_6 + 1½ (H_2 O)

Aldehydensäurehydrat = C_4 H_6 O_2 + H_2 O

Essigsäure = C_4 H_6 O_3.

Literarischer Anzeiger.

1836. No. I.

Dieser literarische Anzeiger wird dem *Journale für praktische Chemie*, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *F. W. Schweigger-Seidel*, und den *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, beigeheftet. Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

Literarischer Anzeiger.

1836. No. II.

Dieser literarische Anzeiger wird dem *Journale für praktische Chemie*, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *F. W. Schweigger-Seidel*, und den *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, beigeheftet. Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

Bei *Mörschner* und *Jasper* in *Wien* ist erschienen:

Grundzüge der allgemeinen und medicinischen Chemie. Nach den Angaben des *Freyherrn Joseph von Jacquin*, k. k. Regierungsrathes und ordentlichen öffentlichen Professors der Chemie und Botanik an der k. k. Universität zu Wien etc. Redigirt von Dr. *Ignaz Gruber*, praktischem Arzte in Wien. In zwei Bänden. 75 Druckbogen in gr. 8. 1836. Preis: 4 Thlr. 20 Gr.

Mit dem Erscheinen dieses Werkes haben wir uns ohne Zweifel gegründeten Anspruch auf dankbare Anerkennung von Seite des pharmaceutischen und ärztlichen Publikums erworben, denn es füllt eine bereits sehr fühlbare Lücke in der pharmaceutisch-medicinischen Literatur aus. Dem Studirenden der Pharmacie und Medicin ist es ein sicherer Leitfaden durch die Irrgänge der Theorie und Praxis zur richtigen Erkenntniss der chemischen Vorgänge und Ausübung der chemischen und pharmaceutischen Operationen im Allgemeinen und Besonderen. Dem thätigen Apotheker gewährt es in Kürze die Kenntniss der neuesten pharmaceutischen Präparate und Arzneistoffe, macht ihn auf den gegenwärtig bequemsten, durch reichliche Ausbeute lohnendsten und wohlfeilsten Weg ihrer Darstellung aufmerksam, gibt ihm die Art und den Gang der Bereitung so zu sagen, in die Hand, und erleichtert ihm auf diese Weise nicht allein sein Geschäft ausserordentlich, sondern sichert ihm zugleich grössern Vortheil zu. — Dem Naturforscher, dem Physiologen, dem Pathologen dürfte es durch die gedrängte Zusammenstellung der neuesten Beobachtungen chemischer Thatsachen, bereits bestätigter Versuche und ihrer Resultate über Pflanzenbildung, Verdauung, Blutbereitung, Ernährung u. s. w., und über ihre Abweichungen von der zur Gesundheit erforderlichen Bahn u. s. f. nicht wenig ansprechen. — Dem practischen Arzte möchte es als pharmaceutisches Lexicon der neuesten Arzneimittel sehr nützlich und wegen seines reichhaltigen pathologisch-chemischen Inhaltes u. s. w. ganz besonders zu empfehlen seyn. — Auch dem Gerichtsarzte darf es nicht fehlen, weil es nicht allein auf alle mineralischen und organischen Gifte, ihre Gegengifte und die Art der chemischen Wirkung derselben aufeinander, sondern auch auf die leichteste, sicherste und schnellste Art ihrer Ausmittelung u. s. f. aufmerksam macht. Endlich wird es auch aus

denselben Gründen den Bezirksärzten und Physikern, den Thierärzten u. s. w. sehr erwünscht seyn.

Für Chemiker und Mineralogen.

Suckow, D. G. (Professor in Jena), **Zur Chemie und Mineralogie. Erstes Heft. 12 Gr.**

Dieses Heft, welchem noch vor Ende laufenden Jahres das zweite folgen wird, enthält folgende Abhandlungen: 1) Ueber das chemisch-verschiedene Verhalten quantitativ verschieden zusammengesetzter Stoffverbindungen gegen das Sonnenlicht, vereinigt mit Bemerkungen gegen die gewöhnliche Bestimmung und Bezeichnung der Säuren. 2) Reflexionen über den verschiedenen optischen Charakter der Gemengtheile des südlichen und nördlichen Urgebirges. 3) Zur Charakteristik des künstlichen Feldspaths von Sangerhausen. 4) Die Krystallform der Kupferblüthe. 5) Neue Combination des Schwefels. 6) Einige Zweifel gegen die Eigenthümlichkeit und Selbstständigkeit der sogenannten organischen Chemie. 7) Vorschlag zu Aufbewahrungsgefässen chemischer Präparate.

Leipzig, im März 1836.

Allgemeine niederländische Buchhandlung.

Bei *Craz* und *Gerlach* in *Freyberg* ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu erhalten:

Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1836. Herausgegeben von der Königl. Bergakademie zu Freyberg. gr. 8. Broch. 16 Gr.

In unser'm Verlag ist im Februar 1836 erschienen:

Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behuf der practischen und physikalischen Chemie. 38r Heft, in gr. 4°. 4 Tafeln Abbildungen mit $2\frac{3}{4}$ Bogen Erklärungen. $\frac{1}{2}$ Thlr. oder 54 Kr.

Inhalt: Alkalimeter, Bertholimeter, Acetimeter, Alkoholometer, Chlorometer. — Pneumatische Destillirapparate. — Apparate zur Darstellung des Kaliums und Natriums. — Apparate und Verfahren zur Fabrikation des blausauren Kali, des Berlinerblau, des Pariserblau u. s. w.

Vollständige Exemplare und einzelne Hefte dieses Werks sind immer vorräthig.

Landes-Industrie-Comptoir zu Weimar.

Beachtungswerthe Anzeige!

So eben ist fertig geworden und von *Ed. Anton* in *Halle* durch alle solide Buchhandlungen Deutschlands zu beziehen:

Neues Jahrbuch der Chemie und Physik für 1833, herausgegeben von Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel Bd. IX. Hft. 7 und 8. mit 2 Kpfrtaf.

Diese beiden Schlusshefte hatte der Herausgeber für die Register bestimmt; aller angewandten Mühe ungeachtet, schlug indess bis dahin jeder Versuch zu deren Bearbeitung fehl. Sobald als nur irgend möglich sollen diese aber nichtsdestoweniger in Form eines Supplementheftes nachfolgen. Vor der Hand lag ihm nur daran, seine mehr als 2jährige Schuld an Interessenten und Verleger endlich abzutragen und sich dadurch von einer ihn sehr drückenden Last zu befreien. Zugleich hält er es für seine Pflicht öffentlich seinen gefühlten Dank auszusprechen für die grosse Nachsicht und Schonung, welche man ihm fast von allen Seiten in dieser Beziehung hat angedeihen lassen.

Als besonderer Abdruck daraus ist ferner zu erhalten:

***Die Zucker-Bereitung aus Runkelrüben, in ihrer Beziehung zur deutschen Landwirthschaft*, von Dr. Ludwig Franz Bley, Apotheker zu Bernburg u. s. w.; mit einem Anhang *über die grosssprecherischen Anpreisungen der geheimnissvollen Zier-Hanewald-Arnoldi'schen Runkelrüben-Zucker-Fabrication*, von Professor Dr. Franz Wilhelm Schweigger-Seidel, und 2 Kupfertaf., *zur Erläuterung des Planes einer Runkelrüben-Zucker-Fabrik für gewöhnliche Landwirthschaften.* (Pr. 22½ Sgr.)**

Eisenbahnen und *Rübenzucker*! sind gegenwärtig die grossen, von allen Seiten widerhallenden, Losungsworte der deutschen Handels- und Gewerbswelt, des Fabricanten, wie des Oekonomen. Hüten wir uns nur vor Schwindel und vor Schwindeleien, welche so gern an solche Unternehmungen sich anknüpfen, vor unfreiwilligem Selbstbetrug oder gar absichtlichen Täuschungen. Erleuchtete Regierungen haben bereits, in Beziehung auf die *Eisenbahnen* wenigstens, dem Schwindel und den Schwindeleien kräftige Zügel angelegt; wo sie sich als wahres Bedürfniss herausstellen, werden und sollen sie darum sicher nicht ausbleiben. Ob ähnliche Vorkehrungen von Seiten der Staatsbehörden hinsichtlich der *Rübenzucker-Fabrication* und anderer Unternehmungen dieser Art — besonders aber gegen Verlockungen durch groſssprecherische Ausbietung zweideu-

tiger Geheimnisse, als neue eigenthümliche hochwichtige Erfindungen, welche vorgeblich die grössesten Vortheile gewähren sollen, gegen schwere Summen, unter nichts weniger als leicht zu erfüllenden Bedingungen [illegible] als ähnliche Verkehrungen auch in dieser Beziehung von Nöthen sein dürften: das muss der Zukunft überlassen bleiben. Vielleicht genügt nämlich schon eine einfache Belehrung und Appellation an den gesunden Menschenverstand, um das betreffende Publikum über seinen wahren Vortheil aufzuklären und vor den Folgen leicht theuer zu bezahlender Irrthümer und Missgriffe zu bewahren, welche dem wahrhaft Guten an der Sache grosse Gefahren drohen, und leicht dessen Untergang (wenigstens vor der Hand) nach sich ziehen könnten. Besonnenheit, Umsicht und Sachkenntniss, welche bei Unternehmungen dieser Art den Vorsitz führen müssen, erkauft man durch keine blossen Recepte und kämen diese auch noch so theuer zu stehen.

Solche Belehrung und Aufklärung findet man in dem hier bezeichneten Schriftchen, hinsichtlich der darin abgehandelten hochwichtigen Angelegenheit, der hier offenbar ihre vortheilhafteste und passendste Stellung angewiesen wird; und sicherlich bietet es für den geringen Preis von [illegible] Sgr. eben so viel, wenn nicht noch mehr Aufklärung darüber, worauf es vornehmlich dabei ankommt, als von den Herren *Zier*, *Hanewald* und *Arnoldi* für den Preis von *mindestens Einhundert vollwichtigen Friedrichsd'or* zu erwarten steht. Gerade im Gegensatze mit dieser für unsere Zeit sehr unangemessenen und in jeder Beziehung höchst unwürdigen Geheimnisskrämerei, wird hier Alles offen und klar mitgetheilt, was der landwirthschaftlichen [illegible] Fabrication [illegible] [illegible] und durch praktische Anwendbarkeit sich auszeichnende, verhältnissmässig wenig kostspielige Maschinen, welche auf die [illegible] dieser Zuckerbereitung und deren [illegible] einen sehr wesentlichen Einfluss ausüben, werden theils genau beschrieben, theils wird, wo dieses nicht thunlich war, [illegible] ausgezeichnete Wirksamkeit nachgewiesen, und der Weg angezeigt, wie man sich dieselben verschaffen kann. Angemessene Berechnungen legen die *[illegible]* [illegible] Vortheile dieses neuen Fabricationszweigs für Landwirthschaften deutlich und klar vor Augen, und diese gründen sich auf Erfahrungen, welche den *öffentlichen* Anpreisungen der Herren *Zier*, *Hanewald* und *Arnoldi* wohl die Waage halten. Schon hieraus wird der Unbefangene sich ein Urtheil bilden können über den wahren Werth der gepriesenen Erfindung des Dr. *Zier*, und über den Muth, welcher dazu gehört, sich deshalb öffentlich als *einen der grössten Wohlthäter Deutschlands* zu preisen, was in dem Anhange noch ein wenig ausführlicher beleuchtet wird.

Halle Anfangs *April* 18[illegible].

Schweigger-Seidel.

